AUG 10 1926

1926 No. 7

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 113

SIEBENTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Juli 1926

Inhalt

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

A. Hantzsch: Über Konjunktions- und Komplexformeln 185

Ernst Fischer: Über Solvatochromie 192

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 3. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischkrystallen 199

Mitteilung aus dem medizin-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

M. Henze: Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium nnd Benzaldehyd 212

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller und Hellmuth Lauth: Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester 225

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilungen aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Über Konjunktions- und Komplexformeln

Von

A. Hantzsch

(Eingegangen am 4. Juni 1926)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. Madelung wird unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze aus Di- und Triphenylmethanen“ [1]) dieses vielfach bearbeitete Gebiet einer umfassenden Kritik zugunsten der Auffassung aller dieser Salze als komplexer Carboniumsalze unterzogen. Dabei werden die von mir auch für andere farbige Salze begründeten „Konjunktionsformeln“ für weniger zweckmäßig erachtet, als die aus ihnen durch Umformung abgeleiteten Komplexformeln vom Typus der Carboniumsalze. Daß aber gegen diese Auffassung gewisse Bedenken zu erheben sind, sei in möglichster Kürze dargelegt.

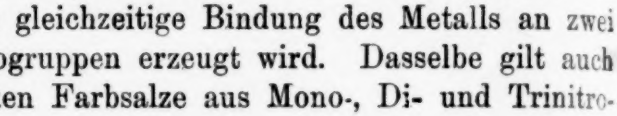
Die Unzulänglichkeit aller bisherigen Theorien und Formulierungen der Farbstoffsalze zeigt sich bereits bei den einfachsten aliphatischen farbigen Salzen, die den einfachsten Chromophor, die Nitrogruppe enthalten. Mit diesen sei deshalb begonnen: Während die farblosen Salze des Mononitromethans durch die Strukturformel (1) befriedigend dargestellt werden können, vermag die Strukturformel (2) der farbigen (gelben) Dinitromethansalze den großen optischen Effekt der zweiten Nitrogruppe nicht auszudrücken, und ebensowenig die Strukturformel (3) den gegen die Erwartung kaum merklichen optischen Effekt der dritten Nitrogruppe bei den fast gleich stark absorbierenden Nitroformsalzen

(1) $H_2C{=}N\langle^{O}_{OMe}$ (2) $O_2N.CH{=}N\langle^{O}_{OMe}$ (3) $(O_2N)_2{:}C{=}N\langle^{O}_{OMe}$

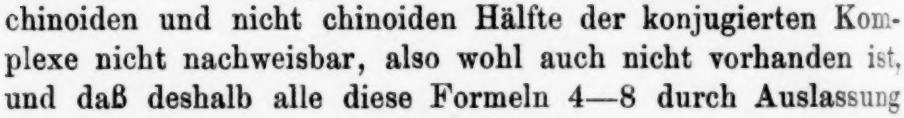
[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 100—146 (1925).

Diese grundlegende, weil auch bei farbigen komplizierten Salzen hervortretende Tatsache, wonach durch Anwesenheit zweier und nur zweier chromophorer Gruppen der optische Haupteffekt erzeugt wird, kann einfach nur durch Erweiterung der obigen Strukturformeln (2) und (3) zu den Konjunktionsformeln (4) und (5) wiedergegeben werden:

Nur durch sie wird ausgedrückt, daß der Chromophor dieser gelben Salze durch gleichzeitige Bindung des Metalls an zwei und nur zwei Nitrogruppen erzeugt wird. Dasselbe gilt auch für die komplizierten Farbsalze aus Mono-, Di- und Trinitrotriphenylmethanen[1]), entsprechend den folgenden Formeln:



Ich habe aber ebenda[2]) auch „zur Vermeidung von Mißverständnissen“ hinzugefügt, erstens daß die in diesen Konjunktionsformeln der Dinitrosalze zum Ausdruck kommende verschiedene Bindungsart der beiden Nitrogruppen bzw. der chinoiden und nicht chinoiden Hälfte der konjugierten Komplexe nicht nachweisbar, also wohl auch nicht vorhanden ist, und daß deshalb alle diese Formeln 4—8 durch Auslassung der doppelten bzw. chinoiden Bindungen zu symmetrischen Formeln vereinfacht werden können, also z. B. zu den folgenden Formeln:



die als Komplexformeln denen der unzweifelhaften Komplexsalze zu vergleichen sind. Danach habe ich niemals, wie Madelung ebenda (a. a. O. S. 123) sagt, „einen Beweis gegen die Komplexauffassung der Salze aus Nitromethanen geführt“. Und wenn von ihm ebenda hinzugefügt wird, daß sich „der optische Unterschied zwischen den farblosen Salzen des Nitro-

[1]) A. Hantzsch u. Fr. Hein, Ber. 52, 514 ff. (1919).
[2]) Ber. 52, 514 ff. (1919).

methans und den gelben des Di- und Trinitromethans leicht dadurch erklären läßt, daß verschiedenartige Komplexe vorliegen; nämlich die folgenden:

$$\left[N\begin{matrix}CH_2\\O_2\end{matrix}\right]' \qquad \left[C\begin{matrix}H\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]' \qquad \left[C(NO_2)_3\right]'$$

so wäre es dennoch nicht erklärlich, warum erst bei Eintritt der zweiten Nitrogruppe das Kohlenstoffatom zum Zentralatom der Carboniumsalze werden soll und warum das chromophore Anion trotz Einführung einer dritten chromophoren Nitrogruppe hier nicht, wie z. B. bei den anorganischen komplexen Kobaltsalzen, optisch kaum merklich verändert wird.

Übrigens habe ich ebenda auch für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe das analoge Phänomen (daß zur Erzeugung des Farbstoffcharakters zwei und nur zwei Aminogruppen genügen) nicht nur durch die Konjunktionsformel (9), sondern auch durch die vereinfachte Komplexformel (10) dar-

(9) $R_2N.C_6H_4.C\begin{matrix}C_6H_4{=}NR_2\\C_6H_4{-}NR_2\end{matrix}X$ (10) $R_2N.C_6H_4.C\left\{\begin{matrix}C_6H_4{-}NR_2\\C_6H_4{-}NR_2\end{matrix}\right\}X$

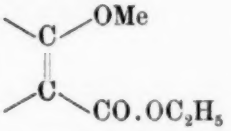
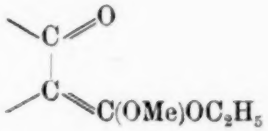
gestellt, wobei allerdings die Formel (9) die „merichinoide" Konjunktion als Ursache der Farbstoffnatur dieser Salze nicht auszudrücken vermag.[1]) Es ist danach wohl nur auf ein — mir freilich nicht erklärliches — Mißverständnis zurückzuführen, daß nach Madelung (a. a. O. S. 116) „Hantzsch aus optischen Gründen den beiden Aminogruppen seiner Fuchsinformel verschiedene Funktion zuschreibt", und daß auch Brand[2]) sich ähnlich geäußert hat. So habe ich auch keineswegs (a. a. O. S. 123) „die Komplexauffassung der Fuchsinfarbstoffe abgelehnt", da ich selbst in oben zitierter Arbeit die Formeln $[C(C_6H_4NO_2)_3]Me$ und $[C(C_6H_4NR_2)_3]X$, beide mit einem in den einfachsten Carboniumsalzen enthaltenen Zentralkohlenstoffatom, angeführt habe, durch die allerdings manche Tatsachen nicht ausgedrückt werden können.

---

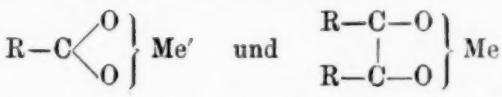
[1]) Daß analog wie in den Triaminotriphenylmethanfarbstoffsalzen auch bei den einfachsten analogen Salzen, den Guanidinsalzen, in den Kationen zu gleicher Zeit nur zwei Aminogruppen an der basischen Funktion beteiligt, d. i. an das Anion gebunden sind, hat auch H. Lecher (Ann. Chem. **445**, 63) festgestellt.

[2]) Dies. Journ. [2] **109**, 1—40 (1925).

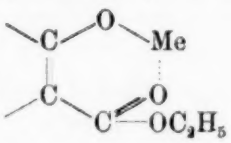
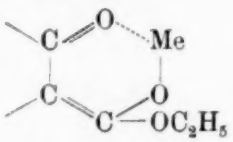
Es sind aber auch Tatsachen aufgefunden worden, die nur durch Konjunktionsformeln ausgedrückt werden können. Dies gilt für die von mir nachgewiesenen „chromoisomeren" Salze, z. B. für die gelben und roten Alkalisalze aus Dioxyterephthalsäureester.[1]) Am einfachsten kann diese Isomerie ausgedrückt werden durch Strukturformeln mit den Gruppen:

(11)  und (12) 

Da aber in allen Alkalisalzen der Sauerstoffsäuren die Metalle ionogen in zweiter Sphäre nicht an ein bestimmtes Sauerstoffatom, sondern an alle Sauerstoffatome der Anionen gebunden sind, so sind auch die Strukturformeln dieser Salze entsprechend zu erweitern. Hierfür genügen zwar bei den Salzen der Carbonsäuren und auch den Salzen aus symmetrischen Diketonen oder Keto-Enolen die einfachen Komplexformeln:



Allein diese symmetrischen Komplexformeln vermögen nicht die obige Strukturisomerie auszudrücken, da beide zu derselben Komplexformel, also zur Identität der Chromoisomeren führen würden. Nur durch Erweiterung der beiden obigen Strukturformeln (11) und (12) zu den Konjunktionsformeln

(13)  und (14) 

bleibt die optische und chemische Verschiedenheit der beiden Salze erhalten.

Diese Konjunktionsformeln sind aber nichts anderes, als asymmetrische Komplexformeln, wie sie A. Werner bereits zur Formulierung der Aluminium- und Ferrisalze von Keto-Enolen mit Hilfe von Haupt- und Nebenvalenzen eingeführt hat. Hiernach ist die auch von Madelung geteilte Ansicht Kossels, daß in heteropolaren Stoffen der Unterschied zwischen Haupt-

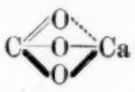
[1]) Ber. 48, 785 (1915).

und Nebenvalenzen verschwinde, doch zu modifizieren: Sind die Sauerstoffatome der anionischen Komplexe chemisch verschieden gebunden, wie bei den obigen asymmetrischen Keto–Enolsalzen, so bleibt die Verschiedenheit von Haupt- und Nebenvalenzen erhalten, die zu einer nur durch die obigen Konjunktionsformeln ausdrückbaren Isomerie führen kann. Nur wenn alle Sauerstoffatome der anionischen Komplexe chemisch gleichartig gebunden sind, wie bei den Salzen der Keto-Enole von symmetrischer Struktur und den Salzen der Carbonsäuren, verschwindet die obige Chromoisomerie. Alsdann werden Haupt- und Nebenvalenzen und demgemäß auch die zwei verschiedenen Konjunktionsformeln identisch und verschmelzen zu den üblichen Komplexformeln.

Daß diese Entwicklungen den Tatsachen entsprechen, ist auch durch noch unveröffentlichte optisch-chemische Untersuchungen bestätigt worden.

Damit ist der Zusammenhang zwischen den einfachen Komplexformeln und den Konjunktionsformeln hergestellt, aber auch die Grenze zwischen beiden gezogen. Letztere sind also für die eben erwähnten Salzreihen unentbehrlich.

Die Ansicht Madelungs, man müßte gemäß meinen mit punktierten Strichen formulierten Konjunktionsformeln dem Calciumcarbonat die eigentümliche Formel



zuerteilen, erledigt sich hiernach schon dadurch, daß dieses Salz „symmetrisch“ konstituiert ist. Zudem ist noch zu bemerken:

Nach meiner Auffassung sind die Carbonate je nach der Natur des Metalls entweder echte Salze von der Komplexformel $[CO_3]Me_2$ oder esterartige Pseudosalze von der Strukturformel $OC(OMe)_2$ oder gemäß der Formel $[MeO.CO_2]Me$ (analog den sauren Carbonaten $[HO.CO_2]Me$) konstituiert, also zur einen Hälfte echte, zur anderen Hälfte Pseudosalze.

Schließlich kann ich mich auch der Ansicht Madelungs (a. a. O., S. 12) betreffs der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe nicht anschließen, „nur die Salze des Fuchsonimins

(ganz oder teilweise) als solche eines Imoniumkomplexes (also als Ammoniumsalze) aufzufassen, diejenigen aber, die sich vom Mono- oder Diaminofuchsinimin ableiten, als Carboniumverbindungen" anzusehen. Nach meiner Ansicht ist es chemisch nicht verständlich, daß ein Ammoniumsalz, das durch Eintritt weiterer Ammoniakreste eigentlich als solches eher stabiler werden sollte, umgekehrt in ein Carboniumsalz übergehen sollte, dessen einfachste unzweifelhafte Repräsentanten viel instabiler sind, als die einfachsten Ammoniumsalze. Diese Auffassung wird aber an anderer Stelle von mir auch dadurch bestätigt werden, daß gerade umgekehrt die Carboniumsalze unter allen Bedingungen, unter denen dies überhaupt möglich ist, in Ammoniumsalze und sogar in Oxoniumsalze übergehen, daß also gemäß der Forderung der Elektronentheorie von allen Elementen das Kohlenstoffatom die geringste Tendenz zur Abgabe (und auch zur Aufnahme) von Bindeelektronen besitzt.

Daß im übrigen den Bemühungen Madelungs und auch Lechers, die in allen oben diskutierten Formeln noch vorhandenen Unvollkommenheiten durch deren Umgestaltung zu Elektronenformeln zu beheben, ein positiver Erfolg zu wünschen wäre, braucht wohl von meiner Seite kaum betont zu werden.

Bei diesem Anlaß sei auch zu der Ansicht von K. Brand[1], daß nach seinen Versuchen „die optischen Eigenschaften der salzartigen farbigen Triphenylmethanabkömmlinge vom Triphenylcarboniumchlorid bis zum Krystallviolett zur Annahme eines in den Grundzügen gleichen Chromophors, also zu einer grundsätzlich gleichen Konstitution führen" (a. a. O. S. 28) – folgendes bemerkt:

Diese Auffassung scheint um so mehr zuzutreffen, je zahlreicher und komplizierter die in farbigen Stoffen und Farbstoffen enthaltenen Chromophore und Auxochrome sind, durch deren Zusammenwirken die Gesamtabsorption erzeugt wird. Allein gegenüber diesen anscheinenden kontinuierlichen Übergängen treten andererseits auf diesem Gebiete optische Diskontinuitäten chemisch-kontinuierlicher Veränderungen um so schärfer hervor, je einfacher die Chromophore konstituiert

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 1—40 (1925).

sind, besonders wenn die sogenannten Auxochrome völlig fehlen. Ich brauche hierbei nur auf die bereits eingangs erwähnten Nitromethansalze zu verweisen — wonach bei Einführung der zweiten „chromophoren" Nitrogruppe der optische Haupteffekt, durch die dritte Nitrogruppe überhaupt kein wesentlicher Effekt mehr erzeugt wird. Außerdem mag aber hier nur noch angedeutet werden, daß die von H. Kaufmann untersuchten methoxylierten Triphenylmethanfarbstoffe und die von K. Brand a. a. O. untersuchten analogen schwefelhaltigen Farbstoffe deshalb überhaupt nicht ohne weiteres mit den amidierten Farbstoffen optisch verglichen werden dürfen, weil schon die einfachsten hierher gehörigen methoxylierten Stoffe sich optisch prinzipiell von den entsprechenden amidierten Verbindungen bei der Salzbildung unterscheiden. Die hierauf bezüglichen, zum Teil schon vor Jahren ausgeführten Arbeiten sind nur wegen Zeitmangels noch nicht veröffentlicht worden.

Über Solvatochromie

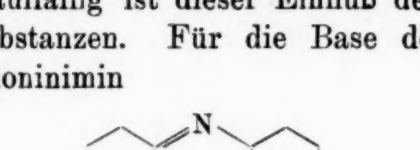
Von

Ernst Fischer

(Eingegangen am 4. Juni 1926)

Der in zahlreichen Fällen beobachtete und anfänglich rein physikalisch nach der Kundtschen Regel gedeutete Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption der gelöste Stoffe wurde später in steigendem Maße durch eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels erklärt. So führte z. B. K. Schaefer[1]) die stärkere Absorption der Lösungen von SO_2 in Alkohol und Äther gegenüber derjenigen der SO_2-Lösungen in Chloroform und Pentan auf die Bildung von Alkoholaten und Ätheraten zurück.

Besonders auffällig ist dieser Einfluß des Lösungsmittels bei farbigen Substanzen. Für die Base des Lauthschen Violetts, das Thioninimin

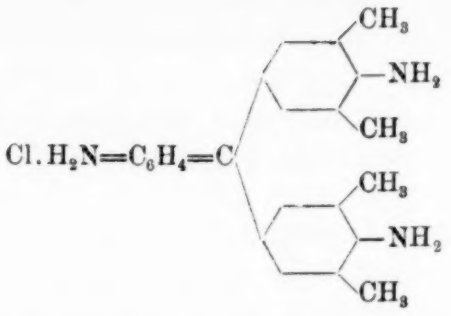


zeigte A. Bernthsen[2]), daß ihre Lösungsfarbe mit dem Lösungsmittel wechselt. Weiterhin fand A. Hantzsch[3]) beim Tetramethyldiaminofuchson Lösungsfarben von Gelb bis blaustichig Rot.

Als schließlich derselbe Autor[4]) nachwies, daß Lösungen von Dibenzalaceton und verwandten Ketonen in Chloroform bei steigender Zugabe von $SnCl_4$ ihre Absorption bis zu einem

[1]) Z. f. anorg. u. allg. Chem. **104**, 227 (1918).
[2]) Ann. Chem. **230**, 73 (1885).
[3]) Ber. **52**, 525 (1919).
[4]) Ber. **55**, 974 (1922).

Maximum verstärken, und auch in dem Imin eines von B. Homolka dargestellten „Tetramethylfuchsins“



eine Base erkannte, deren Lösungsfarbe durch Wahl des Lösungsmittels vertieft werden konnte[1]), wurde für diese Farbvertiefungen die Bildung von Solvaten als Erklärung herangezogen, und in Analogie zur Halochromie der Name „Solvatochromie“ vorgeschlagen. Später haben dann W. König und Joh. Müller[2]) auch bei Azofarbstoffen der Indolinreihe einen Einfluß des Lösungsmittels auf die Lösungsfarbe gefunden und dies ebenfalls als eine „Solvatochromie“ registriert.

Die stärksten Solvatochromieeffekte schien die oben erwähnte Iminbase des Homolkaschen Fuchsins zu geben; denn die aus ihren gelben ätherischen Lösungsmitteln isolierte braunrote, analysenreine Base löste sich in verschiedenen indifferenten Medien mit Farbtönen, die sich der roten Lösungsfarbe des Fuchsins stark näherten. Aber diese auffallenden Effekte sind, wie bereits Ende 1922 erkannt wurde, keine Solvatochromie-, sondern Halochromieerscheinungen. Trotz peinlichsten Ausschlusses von Säuren war es nämlich doch nicht gelungen, das überaus säureempfindliche Imin und zum Teil auch die Lösungsmittel vor Spuren von Säuren und Kohlendioxyd zu schützen, so daß Salzbildung und Salzlösungsfarbe aufgetreten war. Es muß also zugegeben werden, daß es ein Irrtum war, diese solvatochromen Effekte bei den damals[3]) verwandten Lösungsmitteln als dem Effekt der Halochromie nahekommend zu bezeichnen.

---

[1]) Diss. E. Fischer, Leipzig 1922; Z. f. angew. Chem. 35, 578 (1922).
[2]) Ber. 57, 144 (1924).
[3]) Z. f. angew. Chem. 35, 578 (1922).

Es ist aber nicht angängig, zu behaupten, daß von einem solvatochromen Effekt überhaupt „keine Rede sein kann", wie es A. Madelung[1]) getan hat. Denn einmal ist bei einem schon 1922 angeführten Lösungsmittel, dem Nitrobenzol, auch bei vollständiger Eliminierung des Säurefehlers (durch Gegenwart von festem Ätzkali) eine deutliche Farbvertiefung der gelben, ätherischen Iminlösung zu konstatieren, und sodann konnten auch einige neue Lösungsmittel gefunden werden, die, ebenfalls bei Anwesenheit von Ätzkali, die Farbe der Iminlösung bis zum Rot der Fuchsinlösung umschlagen lassen. Es ist danach anzunehmen, daß diese tieffarbigen Lösungen ihre Farbe nicht einem Gehalt an echter Farbbase verdanken, wie Madelung in den früher von uns aufgezählten Fällen annimmt, sondern der Bildung von Solvaten.

Zunächst seien diese entscheidenden Experimente angeführt, bei denen zur Vermeidung des Säurefehlers nicht die in festem Zustande isolierte Iminbase verwandt wurde, sondern ihre nachträglich über festem Ätzkali getrocknete Lösung in Äther, wie sie beim Ausschütteln von Homolkaschem Fuchsin mit Ätzkali, Wasser und Äther entsteht.

Versuch 1

Zu drei gleichen Volumteilen ätherischer Iminlösung wird je ein Stück festes Ätzkali gefügt. Zur ersten Probe gibt man etwas Nitrobenzol, zur zweiten die gleiche Menge Dinitrobenzol und zur letzten wiederum den gleichen Gewichtsteil Nitrobenzol. In jedem Falle tritt eine, auch beim Schütteln beständige, Farbvertiefung nach Rot ein, die beim Dinitrobenzol stärker als beim Nitrobenzol und beim Trinitrobenzol am stärksten ist.

Versuch 2

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Homolkaschem Fuchsin mit Acetylentetrachlorid, so geht etwas Farbsalz mit roter Lösungsfarbe in das organische Medium, die wäßrige Schicht bleibt jedoch die stärker farbige. Fügt man etwas feste Pottasche oder festes Ätzkali zu und schüttelt durch, dann wird die wäßrige Schicht fast völlig entfärbt, während

[1]) Dies. Journ. [2] 111, 125 (1925).

die Farbintensität der Acetylentetrachloridschicht stärker wird, und zwar rot, ohne bläulichen Ton. Zieht man die letztere Lösung ab, filtriert, und schüttelt sie mit festem Ätzkali oder mit Pottasche, so bleibt die Nuance dieselbe. Filtriert man sie endlich in Wasser, und schüttelt, so nimmt letzteres nur ganz allmählich rote Farbe an, während auf Zusatz von einem Tropfen Eisessig die wäßrige Schicht sich rasch rötet.

Der mögliche Einwand, daß die Rotfärbung des Acetylentetrachlorids durch echte Farbbase hervorgerufen werde, die sich infolge Anwesenheit von Wasser hätte bilden und sich in Acetylentetrachlorid völlig und mit roter Farbe hätte lösen können, wird widerlegt durch

Versuch 3

Eine gelbe, ätherische über festem Ätzkali getrocknete Lösung der Base wird bei Gegenwart von festem Ätzkali oder Kaliumcarbonat zu Acetylentetrachlorid gegeben. Es tritt sofort Rotfärbung auf, die beim Schütteln bestehen bleibt. Auf Zusatz von Wasser geht kein Farbstoff in dieses über. Erst Eisessig bewirkt, wie in Versuch 2, die Aufnahme des Farbsalzes in die wäßrige Schicht.

Versuch 4.

Durchschüttelt man eine wäßrige Farbsalzlösung mit Pentachloräthan und etwas Äther, so bleibt das organische Medium völlig farblos. Fügt man ein Stück Ätzkali zu und schüttelt vorsichtig, dann findet eine völlige Entfärbung der wäßrigen Schicht statt, während die untere Pentachloräthanschicht sich deutlich blaurot färbt. Nach einiger Zeit scheiden sich aus letzterer rote Flocken aus, wahrscheinlich feste Iminbase, die in Pentachloräthan nur wenig löslich ist. Immerhin ist die Löslichkeit aber noch groß genug, um die rote Lösungsfarbe der von der wäßrigen Schicht getrennten und mit Kaliumhydroxyd geschüttelten Pentachloräthanlösung nach dem Abfiltrieren des Niederschlags zu zeigen.

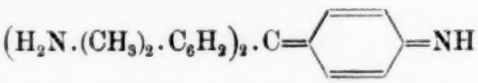
Versuch 5

Gibt man gelbe ätherische Iminlösung zu Pentachloräthan und festem Ätzkali, so erhält man eine blaurote Lösung, aus der sich erst nach längerer Zeit Flocken ausscheiden.

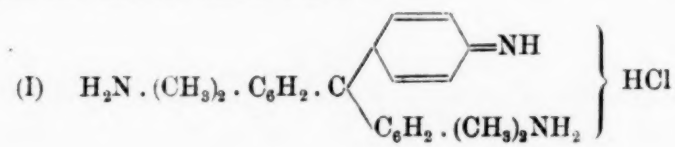
Wäre, wie Madelung annimmt, in den roten Lösungen echte Farbbase vorhanden, dann müßte diese durch Ausschütteln mit Wasser sofort in letzteres mit roter Farbe übergehen, was nicht zu beobachten ist. Da die Farbbase des Homolkaschen Fuchsins eine sehr geringe Carbinolisierungstendenz besitzt, wahrscheinlich wegen der absperrenden Wirkung der Methylgruppen, kann die Tatsache, daß sich die wäßrige Schicht bei den obigen Versuchen nicht rötet, auch nicht durch eine rasche Bildung des farblosen Carbinols erklärt werden.

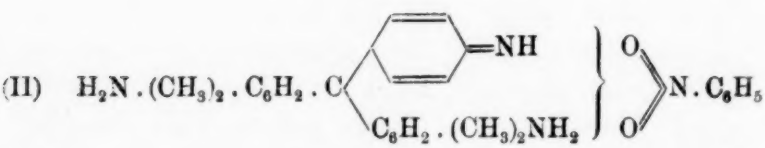
Die Schlüsse, die sich aus diesen Beobachtungen ziehen lassen, sind die folgenden:

Wie das gelbe, chinoide Imin



durch Addition von Säure zu einem Farbstoff wird, dessen optische Eigenschaften durch eine Konjunktionsformel (I) bestens dargestellt werden, so kann auch die Addition von Lösungsmittel das Imin in ein tiefer farbiges Solvat (II) verwandeln, in dem das Lösungsmittel dann auch formal die gleiche Rolle spielt, wie die Säure beim Salz:





Die in den Lösungen angenommenen Solvate treten somit in Analogie zu den Vorverbindungen, die Reddelien[1]) in mehreren Fällen nachgewiesen hat.

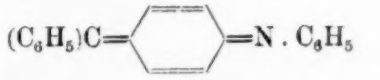
Im Gegensatz zu Madelung ist also daran festzuhalten, daß die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe nicht mit der Bildung eines Elektrolyten, den Madelung als Carboniumsalz formuliert, steht und fällt. Farbstoffcharakter und Ionenzustand sind durchaus unabhängig voneinander. Den einen

[1]) Dies. Journ. [2] **91**, 219 (1915).

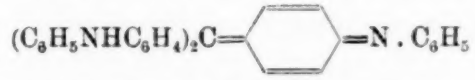
einen Beweis hierfür hat Lifchitz[1]) erbracht, indem er zeigte, daß Triphenylmethanderivate, z. B. $(R_2N.C_6H_4)_3C.CN$ in Acetonitril gut leitende Lösungen bilden, also die Ionen $[(R_2N.C_6H_4)_3C]^{\cdot}$ und CN' enthalten und doch völlig farblos sind. Den zweiten Beweis liefern die Solvate, die, umgekehrt wie das eben erwähnte Cyanid, keine Elektrolyten enthalten, da sie an Wasser keinen Farbkörper geben, und wahrscheinlich auch keine Leitfähigkeit besitzen, aber dennoch Farbstoffcharakter, wenigstens in optischer Hinsicht, aufweisen.

Das optische Verhalten der untersuchten solvatochromen Iminbasen steht in einem einfachen Verhältnis zu ihren chemischen Eigenschaften: Je stärker die Tendenz einer Iminbase zur Halochromie ist, desto größer ist auch ihre Neigung zur Solvatochromie. Das möge an einigen Beispielen gezeigt werden:

Das Phenylfuchsonimin



das in ätherischer Lösung nur mit den stärksten Säuren Salze bildet, nicht aber mit Kohlensäure, weist keine Solvatochromie auf. Das gleiche gilt vom Imin des „Anilinblaus“



auf dessen ätherische Lösung Kohlendioxyd ebenfalls ohne Einfluß ist. Beim Thioninimin, dessen Lösung in Amyläther (die Löslichkeit in Äthyläther ist äußerst gering) gegen Säuren schon empfindlicher ist, läßt sich bereits Solvatochromie konstatieren, denn die orangegelbe Lösung schlägt, auch bei Anwesenheit von festem Ätzkali, bei Zusatz von Chloroform nach Orange und von Acetylentetrachlorid nach Orangerot um. An letzter Stelle steht das am stärksten basische Fuchsin–Imin, aus dessen ätherischer Lösung durch Kohlendioxyd Carbonat gefällt wird, und das dementsprechend auch die stärksten Solvatochromieeffekte zeigt.

Ein Spezialfall einer solchen abgestuften Tendenz zur Salzbildung ist die Neigung dieser Imine zur Bildung von

[1]) Ber. 58, 2434 (1925).

echten Farbbasen. Beim Phenylfuchsonimin ist in Übereinstimmung mit obiger Regel keine Ammonbase in wäßrig-alkoholischer Lösung zu erhalten; ebensowenig beim Anilinblau-Imin, während das Thionin-Imin in amylätherischer Lösung auf Zusatz von reinstem Alkohol durch violette Farbe anzeigt, daß es wenigstens teilweise in echte Farbbase verwandelt worden ist. Die Fuchsin-Iminlösung in Äther endlich geht, wie durch Absorptionsmessungen gezeigt werden konnte, durch reinsten Alkohol quantitativ in die stabile Fuchsin-Ammonbase über.

Alle solvatochromen Lösungen hellen sich beim Erwärmen auf, nehmen aber beim Abkühlen ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Dieser, beliebig oft wiederholbare, Temperatureinfluß zeigte sich beim Thionin-Imin am deutlichsten. Seine amylätherische Lösung wird auf Zusatz von:

$$\text{Amylalkohol rotviolett} \underset{\text{kalt}}{\overset{\text{warm}}{\rightleftharpoons}} \text{rot}$$

$$\text{Nitrobenzol oder Benzylcyanid rot} \underset{\text{kalt}}{\overset{\text{warm}}{\rightleftharpoons}} \text{gelb}$$

Auch diese Erscheinung wird am besten durch die Annahme von Solvaten erklärt, die bei höherer Temperatur zum Teil wieder in ihre Komponenten zerfallen und damit auch ihre Solvatochromiefarbe verlieren.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme

3. Mitteilung:

Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischkrystallen

Von

Heinrich Rheinboldt und **Mariette Kircheisen**

(Eingegangen am 6. Mai 1926)

Während für die in den beiden vorangehenden Mitteilungen[1]) behandelten Systeme die völlige Unlöslichkeit ihrer Komponenten im festen Zustande charakteristisch ist, betrachten wir nunmehr Systeme solcher Stoffe, die auch im festen Zustande ineinander löslich sind, so daß es zur Ausbildung von Mischkrystallen kommt. Je nachdem ob sich die Komponenten im krystallisierten Zustande unbegrenzt oder nur beschränkt zu mischen vermögen, ergeben sich nach Roozeboom[2]) fünf Typen von Zustandsdiagrammen, denen wir den Typ Ia von Ruer[3]) beifügen. Für alle Fälle gilt als Voraussetzung die unbeschränkte Löslichkeit der geschmolzenen Komponenten ineinander.

Da, wie durch Abbildung 1 veranschaulicht wird, unterhalb der *solidus*-Kurve das Gebiet des vollkommen Erstarrten, oberhalb der *liquidus*-Kurve das Gebiet der homogenen Schmelze beider Komponenten liegt, und nur in dem durch diese beiden

[1]) I. Mitteilung: dies. Journ. [2] **111**, 242—272 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 2069. II. Mitteilung: dies. Journ. [2] **112**, 187—195 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, I, 2873.

[2]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. f. physik. Chem. **30**, 385 (1899).

[3]) Rud. Ruer, Z. f. physik. Chem. **59**, 4 (1907); „Metallographie" 2. Aufl. (1922), 175.

Kurven umgrenzten Gebiete[1]) Krystalle neben flüssiger Schmelze vorhanden sind, so muß theoretisch die „Auftaukurve“ mit der *s*-Kurve und die „Schmelzkurve“ mit der *l*-Kurve zusammenfallen. Nach unseren Untersuchungen werden die praktischen Resultate dieser Forderung gerecht, so daß sich das „Auftau-Schmelzdiagramm“ auch bei der Untersuchung dieser Systeme bewährt.

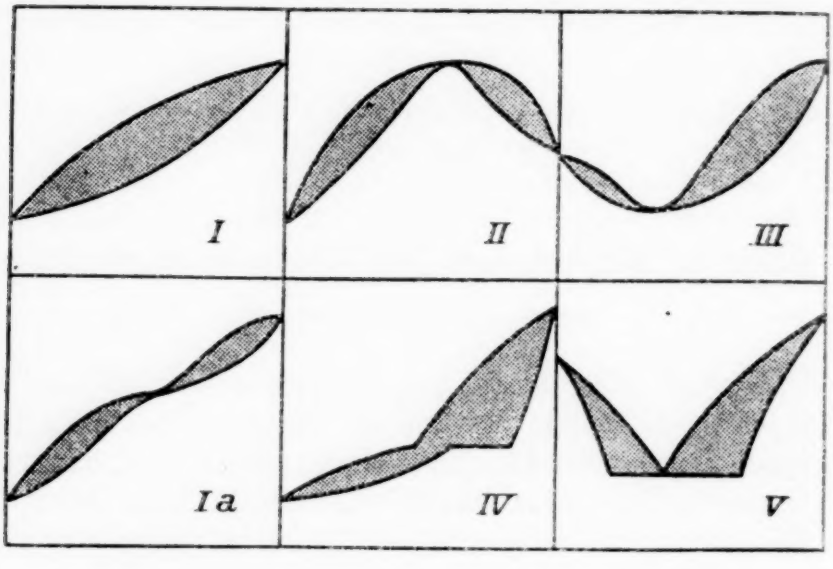


Abb. 1

An dieser Stelle scheinen einige Bemerkungen zur Kritik der Methode angebracht. „Auftau–Schmelzdiagramme“ der Typen I bis IV werden ohne Schwierigkeit zu deuten sein; bei Typus V wird, wenn sich infolge nur geringer Mischbarkeit beider Komponenten im krystallisierten Zustande die Mischungslücke nahezu durch das ganze Diagramm erstreckt (Abb. 2a), das „Auftau–Schmelzdiagramm“ identisch mit dem für den Fall des Auftretens eines einfachen Eutektikums bei gegenseitiger Unlöslichkeit der Komponenten im festen Zustande.[2]) Dies ist darauf zurückzuführen, daß die „Auftaukurve“, wie wir in unserer ersten Mitteilung dargelegt haben, bereits vor der Konzentration der reinen Komponenten zu deren „Auftau-

[1]) In den Abbildungen punktiert gezeichnet.

[2]) Abb. 1 unserer I. Mitteilung, dies. Journ. [2] **111**, 243 (1925).

punkt" ansteigt. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei Vorliegen einer homogen schmelzenden oder einer inhomogen schmelzenden Verbindung, die mit ihren beiden Komponenten im krystallisierten Zustande beschränkt mischbar ist (Abb. 2b und 2c). Eine Übereinstimmung mit den entsprechenden Diagrammen, welche für vollkommene Unlöslichkeit im festen Zustande charakteristisch sind[1]), wird sich auch hier nur in extremen Fällen geringer Mischbarkeit im krystallisierten Zustande ergeben, so daß die Diagnose auf Vorliegen einer Verbindung kaum Schwierigkeiten bereiten dürfte. Um aber von vornherein eventuellen Mißverständnissen vorzubeugen, schlagen wir vor, die „Auftaukurve" nur bei Mischkrystallsystemen in ihrem ganzen Verlauf voll auszuziehen, sie dagegen in allen anderen Fällen in den Teilen, wo sie sich von dem horizontalen Verlauf entfernt, unterbrochen (gestrichelt) zu zeichnen.[2])

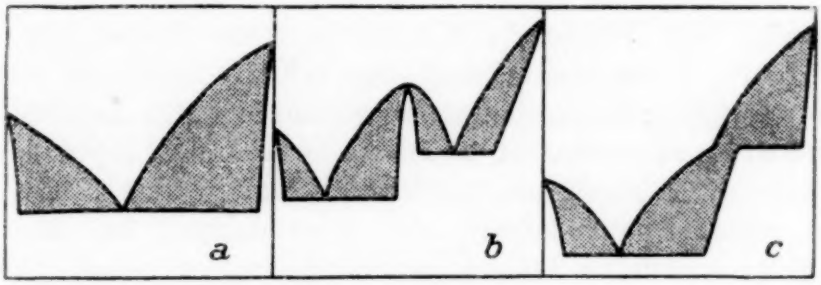


Abb. 2

Beispiele

Jeder der sechs Typen wird durch ein Beispiel belegt. Bezüglich der Untersuchungsmethode ist unseren früheren Angaben nichts hinzuzufügen. „Auftau-" und „Schmelzpunkt" wurden im Capillarröhrchen bestimmt.

[1]) Abb. 2 und 3 unserer I. Mitteilung, dies. Journ. [2] 111, 244 und 245 (1925).

[2]) Wie wir dies bereits in unserer II. Mitteilung, dies. Journ. [2] 112, 190, 192, 194, durchgeführt haben. Vgl. auch Rheinboldt und Kircheisen, „Über Veronal-Pyramidon und das «Veramon»", Arch. Pharm. 1925, 517.

1. Naphthalin : β-Naphthol
(Typus I nach Roozeboom)

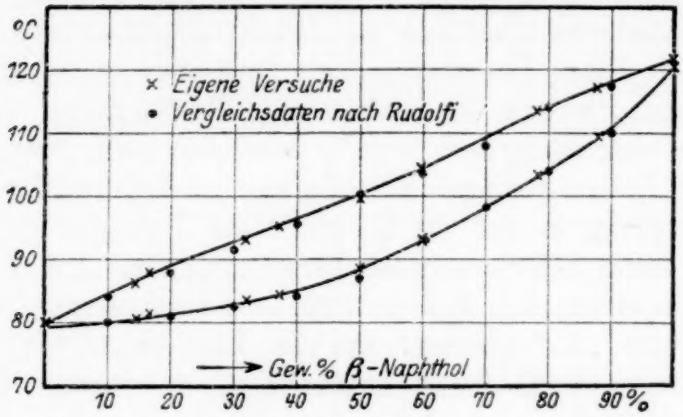


Abb. 3

Dieses System wurde von Rudolfi[1]) eingehend untersucht, während von Vignon[2]), Küster[3]), sowie Crompton und Whiteley[4]) nur der Verlauf der l-Kurve bestimmt wurde. Das „Auftau–Schmelzdiagramm" stimmt mit den Angaben von Rudolfi ausgezeichnet überein; die von Crompton und Whiteley angegebenen mittleren Schmelzpunkte liegen auf der „Schmelzpunktskurve", die Abweichungen bei den von Vignon ermittelten Schmelzpunkten sind unbedeutend, während die von Küster gefundenen „Erstarrungstemperaturen" zumeist unterhalb der „Schmelzpunktskurve" liegen, namentlich bei Naphthol-reicheren Gemischen, entsprechend der tieferen Erstarrungstemperatur des von ihm verwandten β-Naphthols (119,7° anstatt 122°).[5])

---

[1]) E. Rudolfi, Z. f. physik. Chem. **66**, 726 (1909). Beginn und Ende der Krystallisation.

[2]) Léo Vignon, Bull. soc. chim. [3] **6**, 659 (1891).

[3]) F. W. Küster, Z. f. physik. Chem. **17**, 360 (1895). Die Abbildung a. a. O. 361 zeigt eine gerade Verbindungslinie zwischen den Erstarrungspunkten beider Komponenten.

[4]) H. Crompton u. M. A. Whiteley, Journ. Chem. Soc. **67**, 333 (1895).

[5]) „Die zur Beobachtung gelangten Erstarrungstemperaturen sind von einem willkürlichen Nullpunkte an gezählt." Setzt man die Erstarrungstemperatur von Naphthalin mit 80,0° ein, so berechnet sich die des β-Naphthols zu 119,7°.

Das Naphthalin wurde aus Alkohol, β-Naphthol aus Benzol umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Probierröhrchen hergestellt und waren farblos, mitunter schwach bläulich gefärbt.

Nr.	Naphthalin g	β-Naphthol g	Gew.-Proz. β-Naphthol	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	79,5	80,0
2.	0,4341	0,0741	14,6	80,5	86,0
3.	0,0991	0,0198	16,7	81,5	88,0
4.	0,3387	0,1583	31,9	83,5	93,0
5.	0,3110	0,1850	37,3	84,5	95,0
6.	0,2483	0,2497	50,1	88,5	99,5
7.	0,2159	0,3179	59,6	93,0	104,0
8.	0,1148	0,4119	78,2	103,5	113,5
9.	0,0615	0,4519	88,0	109,5	117,0
10.	—	—	100,0	120,5	122,0

2. d-Carvoxim : l-Carvoxim (Typus II nach Roozeboom)

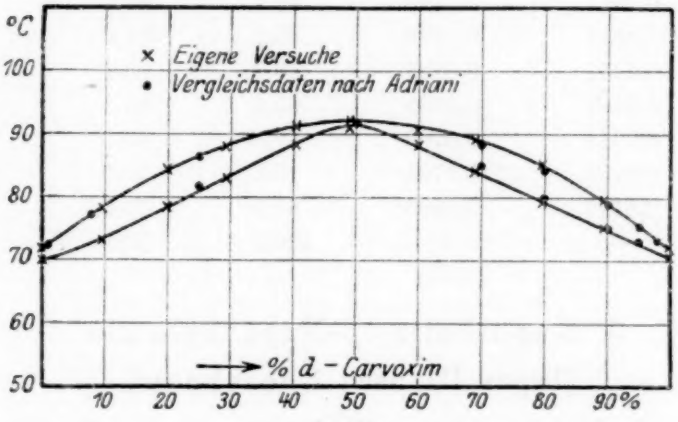


Abb. 4

Das System d-Carvoxim : l-Carvoxim wurde von Adriani[1]) untersucht und zeigt das Bild einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe, die bei 50 Proz. und 91,4° ein Maximum aufweist. Das „Auftau–Schmelzdiagramm" stimmt mit dem Befund Adrianis ausgezeichnet überein; das Maximum liegt bei 92,3°.

[1]) J. H. Adriani, Z. f. physik. Chem. 33, 469 (1900). Bestimmung von „Schmelzpunkt" und „Erstarrungspunkt".

K. Beck[1]), der nur einige Punkte der *l*-Kurve bestimmte, fand das Maximum bei 93,4°, während die beiden anderen von ihm untersuchten Mischungsverhältnisse Schmelzpunkte wenig unterhalb unserer „Schmelzpunktskurve" ergaben. Der Schmelzpunkt der racemischen Verbindung liegt nach Wallach[2]) bei 93°.

d-Carvoxim, aus Carvon, wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. l-Carvoxim, dargestellt durch Erwärmen des Nitrosochlorids des d-Limonens mit alkoholischem Kali[3]), wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzpunktsrein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen; die Schmelzen sind farblos.

Nr.	l-Carvoxim g	d-Carvoxim g	Prozent d-Carvoxim	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1.	—	—	0,0	70,0	72,0
2.	0,0904	0,0096	9,6	73,0	78,0
3.	0,0797	0,0198	19,9	78,5	84,5
4.	0,0693	0,0290	29,5	83,0	88,0
5.	0,0587	0,0398	40,4	88,0	91,0
6.	0,0511	0,0492	49,0	91,0	92,0
7.	0,0401	0,0599	59,9	88,0	90,5
8.	0,0401	0,0605	60,1	87,5	90,5
9.	0,0314	0,0700	69,0	84,0	89,0
10.	0,0203	0,0795	79,7	79,0	85,0
11.	0,0107	0,0890	89,3	75,0	79,5
12.	—	—	100,0	70,5	72,0

3. Naphthalin : β-Naphthylamin (Typus III nach Roozeboom)

Nach Rudolfi[4]) bilden Naphthalin und β-Naphthylamin eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, die dem Typus III nach Roozeboom folgt. Das Minimum der Schmelztemperatur wurde bei etwa 32% β-Naphthylamin und 72° gefunden. Nach dem „Auftau–Schmelzdiagramm" liegt das

[1]) K. Beck, Z. f. physik. Chem. **48**, 670 (1904).
[2]) O. Wallach, Ann. Chem. **246**, 227 (1888); **252**, 107 (1889).
[3]) O. Wallach, Ann. Chem. **245**, 255 (1888); **252**, 109 (1889).
[4]) E. Rudolfi, Z. f. physik. Chem. **66**, 728 (1909).

Minimum bei 32,5% β-Naphthylamin und 71,5°. Von Vignon[1]) werden für einige Mischungsverhältnisse Schmelzpunkte angegeben, die vollkommen aus dem Rahmen der übrigen Untersuchungen herausfallen.

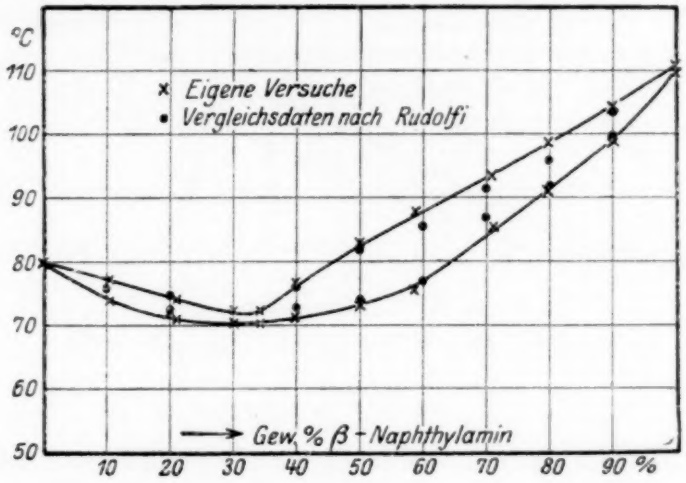


Abb. 5

Das Naphthalin wurde durch Krystallisation aus Alkohol, β-Naphthylamin durch Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol schmelzpunktsrein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen zusammengeschmolzen; die Schmelzen waren farblos oder schwach rosa gefärbt.

Nr.	Naphthalin g	β-Naphthylamin g	Gew.-Proz. β-Naphthylamin	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1.	—	—	0,0	79,5	80,0
2.	0,1762	0,0206	10,5	74,0	77,5
3.	0,1579	0,0422	21,1	71,0	74,0
4.	0,1393	0,0593	29,9	70,5	72,5
5.	0,1324	0,0687	34,2	70,5	72,5
6.	0,1217	0,0799	39,6	71,5	77,0
7.	0,0992	0,0992	50,0	73,5	83,0
8.	0,0833	0,1187	58,8	75,5	88,0
9.	0,0593	0,1446	70,9	85,5	93,5
10.	0,0413	0,1620	79,7	91,0	99,0
11.	0,0200	0,1782	89,9	99,0	104,5
12.	—	—	100,0	110,0	111,0

[1]) Léo Vignon, Bull. soc. chim. [3] 6, 658 (1891).

4. p-Bromjodbenzol : p-Dijodbenzol (angeblich Typus Ia nach Ruer)

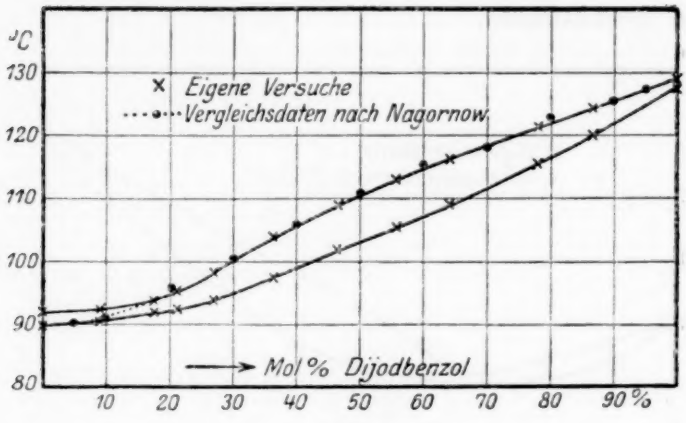


Abb. 6

Von diesem System wurde durch Nagornow[1]) die *l*-Kurve bestimmt. Die „Anfangstemperaturen der Krystallisation" steigen kontinuierlich in der Richtung von Bromjodbenzol zu Dijodbenzol. Die Kurve besitzt eine Krümmung bei etwa 30 Mol-% Dijodbenzol; deshalb wird dieses System als Beispiel für den Typus Ia nach Ruer angesehen.[2]) Es ist der einzige bisher bei organischen Komponenten bekannt gewordene Fall dieser Art.

Die „Schmelzkurve" fällt von 100 bis etwa 18 Mol-% Dijodbenzol mit der *l*-Kurve von Nagornow zusammen, nimmt dann jedoch einen weniger steilen Verlauf, da der Schmelzpunkt des reinen Bromjodbenzols 2° höher liegt als der Endpunkt der *l*-Kurve Nagornows. Zwischen 0 und etwa 18 Mol-% Dijodbenzol nähern sich „Auftau"- und „Schmelzkurve" einander stark und verlaufen parallel. Wenn man bedenkt, daß das verwendete Bromjodbenzol ein Schmelzintervall von 2° aufweist, so muß man annehmen, daß in diesem Bereich die beiden Kurven annähernd zusammenfallen. Das „Auftau–Schmelzdiagramm" gleicht also etwa dem rechten Teil des Kurvenbildes Ia in Abb. 1.

---

[1]) N. N. Nagornow, Z. f. physik. Chem. **75**, 583 (1911).

[2]) R. Kremann, „Die Restfeldtheorie der Valenz", Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Ahrens), **27**, 124 (1923). Landolt-Börnstein, „Physikalisch-chemische Tabellen" 5. Aufl. (1923), I, 699.

p-Bromjodbenzol wurde aus p-Bromanilin dargestellt[1]; das durch Wasserdampfdestillation vorgereinigte Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther (1 : 2) gereinigt. p-Dijodbenzol wurde nach den Angaben von Neumann[2] aus Jodbenzol dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die im Probierröhrchen erhaltenen Schmelzen der Komponenten waren vollkommen farblos.

Nr.	Bromjodbenzol g	Dijodbenzol g	Gew.-Proz. Dijodbenzol	Mol.-Proz. Dijodbenzol	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	0,0	90,0	92,0
2.	0,0904	0,0104	10,3	9,0	90,5	92,5
3.	0,0807	0,0199	19,8	17,5	92,0	94,0
4.	0,0770	0,0240	23,8	21,1	92,5	95,5
5.	0,0701	0,0299	29,9	26,8	94,0	98,5
6.	0,0605	0,0400	39,8	36,2	97,5	104,0
7.	0,0500	0,0502	50,1	46,3	102,0	109,0
8.	0,0408	0,0597	59,4	55,7	105,5	113,0
9.	0,0336	0,0697	67,5	64,1	109,0	116,5
10.	0,0196	0,0814	80,6	78,1	115,5	121,5
11.	0,0119	0,0902	88,3	86,6	120,0	124,5
12.	—	—	100,0	100,0	127,5	129,0

5. p-Chlorjodbenzol : p-Dijodbenzol (Typus IV nach Roozeboom)

Das System von p-Chlorjodbenzol und p-Dijodbenzol, die sich im festen Zustande nur beschränkt zu lösen vermögen, wurde von Nagornow[3] eingehend untersucht. Die *l*-Kurve besteht aus zwei Ästen, die sich in einem Übergangspunkte bei 59° und etwa 14 Mol-% Dijodbenzol schneiden; die Mischungslücke im krystallisierten Zustande reicht von etwa 20 bis 85 Mol-% Dijodbenzol; bei ihrer Ermittlung traten starke Unterkühlungen auf.

Das „Auftau–Schmelzdiagramm“ zeigt das für Typus IV charakteristische Bild. Die „Schmelzkurve“ stimmt mit der *l*-Kurve Nagornows befriedigend überein, wenn man berücksichtigt, daß beide Komponenten einen höheren Schmelzpunkt

[1]) W. Körner, J. 1875, 320.
[2]) G. S. Neumann, Ann. Chem. 241, 39 (1887).
[3]) N. N. Nagornow, Z. f. physik. Chem. 75, 581 (1911).

besitzen, als dort für die Anfangstemperatur der Erstarrung gefunden wurde. Der Übergangspunkt liegt bei 13 Mol-% Dijodbenzol und 59,5°; für die Mischungslücke ergibt sich eine geringere Ausdehnung, sie erstreckt sich von 18 bis etwa 71 Mol-% Dijodbenzol.

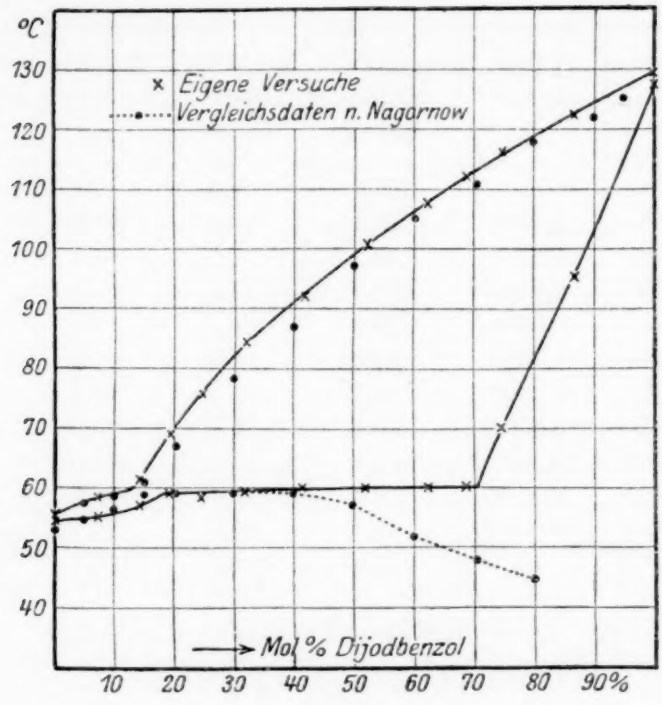


Abb. 7

p-Chlorjodbenzol (Kahlbaum) wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, über die Darstellung und Reinigung des Dijodbenzols vergleiche bei 4. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen; die Schmelzen waren farblos.

Nr.	p-Chlorjodbenzol g	p-Dijodbenzol g	Gew.-Proz. Dijodbenzol	Mol.-Proz. Dijodbenzol	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	0,0	54,5	55,5
2.	0,0920	0,0100	9,8	7,3	55,0	58,5
3.	0,0808	0,0187	18,8	14,3	57,0	61,5
4.	0,0750	0,0251	25,1	19,5	59,0	69,0
5.	0,0687	0,0310	31,1	24,6	58,5	75,5
6.	0,0609	0,0400	39,6	31,9	59,5	84,5
7.	0,0506	0,0495	49,5	41,5	60,0	92,0

Nr.	p-Chlor-jodbenzol g	p-Dijod-benzol g	Gew.-Proz. Dijod-benzol	Mol.-Proz. Dijod-benzol	Auftau-punkt ° C	Schmelz-punkt ° C
8.	0,0399	0,0595	59,9	51,9	60,0	101,0
9.	0,0300	0,0683	69,5	62,2	60,0	107,5
10.	0,0248	0,0752	75,2	68,7	60,0	112,0
11.	0,0198	0,0802	80,2	74,5	70,0	116,0
12.	0,0097	0,0886	90,1	86,8	95,0	122,0
13.	—	—	100,0	100,0	127,5	129,0

6. α-Benzylidennaphthylamin : β-Benzylidennaphthylamin
(Typus V nach Roozeboom)

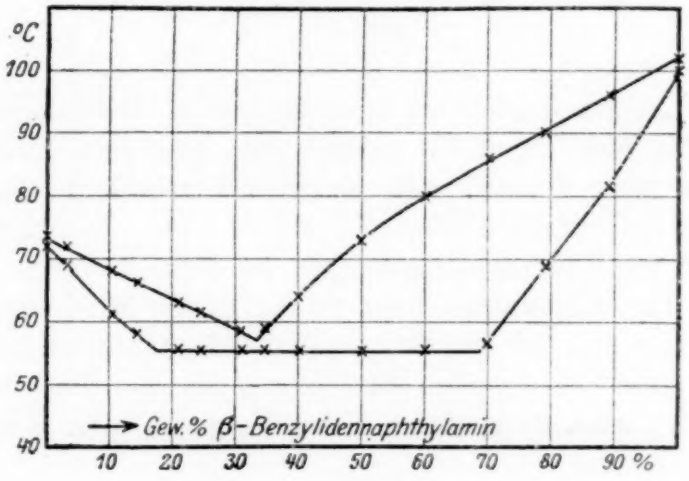


Abb. 8

Das System der beiden Benzylidennaphthylamine wurde von Pascal und Normand[1]) untersucht. Die *l*-Kurve besteht aus zwei Ästen, die sich in einem Eutektikum bei 47,5° und 39% β-Benzylidennaphthylamin schneiden. Die Mischungslücke im krystallisierten Zustande soll zwischen 33 und 59% β-Benzalnaphthylamin liegen. Dieser Angabe ist jedoch wenig Genauigkeit beizumessen, da die Punkte der *s*-Kurve sehr un-

[1]) P. Pascal u. L. Normand, Bull. soc. chim. [4] **13**, 884 (1913).

regelmäßig liegen, und das Diagramm außerordentlich idealisiert entworfen wurde[1]) (Abb. 9).

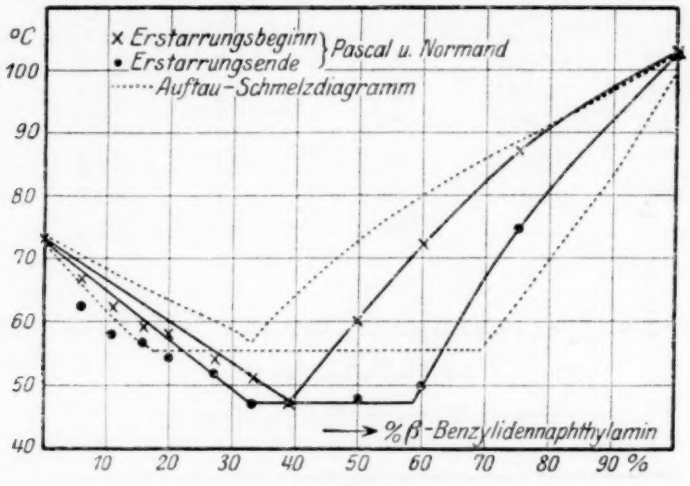


Abb. 9

Das „Auftau–Schmelzdiagramm" zeigt das charakteristische Bild des Typus V, weicht aber von dem Zustandsdiagramm nach Pascal und Normand erheblich ab. Die eutektische Horizontale liegt 8° höher. Da die Schmelzen sehr stark zur Unterkühlung neigen, ist diese Abweichung erklärlich. Das Eutektikum liegt bei 33%, die Mischungslücke erstreckt sich von 18 bis 69% β-Benzylidennaphthylamin, besitzt also etwa die doppelte Ausdehnung als nach Pascal und Normand. Abb. 9 gestattet einen Vergleich der Resultate beider Methoden.

α-Benzylidennaphthylamin wurde dargestellt durch Verschmelzen von α-Naphthylamin mit Hydrobenzamid auf dem Wasserbade und aus Alkohol umkrystallisiert.[2]) β-Benzylidennaphthylamin, dargestellt aus Benzaldehyd und β-Naphthylamin, wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.[3]) Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen; die Schmelzen waren gelb gefärbt. Die Schmelzen erstarren zum Teil

[1]) Das von Pascal und Normand, a. a. O. 885, Abb. IX, gezeichnete Kurvenbild ist vollkommen falsch, indem die Schmelzpunkte beider Komponenten vertauscht wurden. Dadurch ist das Eutektikum nach 61% β-Benzylidennaphthylamin verschoben und die Konzentration der zugehörigen gesättigten Mischkrystalle verkehrt worden.

[2]) Lachowicz, Monatsh. **9**, 698 (1888).

[3]) L. Claisen, Ann. Chem. **237**, 273 (1887).

außerordentlich schwer; häufig war es erforderlich, die zerriebene Schmelzmasse mehrere Tage im Exsiccator zu belassen, bis der „Auftaupunkt" konstant geworden war. Der „Schmelzpunkt" wurde dadurch weniger beeinflußt.

Nr.	α-Benzylidennaphthylamin g	β-Benzylidennaphthylamin g	Gew.-Proz. β-Benzylidennaphthylamin	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	72,0	73,5
2.	0,0968	0,0034	3,4	69,0	72,0
3.	0,0884	0,0104	10,5	61,0	68,0
4.	0,0859	0,0147	14,6	58,0	66,0
5.	0,0789	0,0208	20,9	55,5	63,0
6.	0,0767	0,0249	24,5	55,5	61,5
7.	0,0691	0,0311	31,0	55,5	58,5
8.	0,0662	0,0349	34,5	55,5	59,0
9.	0,0598	0,0398	40,0	55,5	64,0
10.	0,0494	0,0496	50,1	55,5	73,0
11.	0,0405	0,0609	60,1	55,5	80,0
12.	0,0304	0,0710	70,0	56,5	86,0
13.	0,0213	0,0802	79,0	69,0	90,0
14.	0,0110	0,0895	89,1	81,5	96,0
15.	—	—	100,0	100,0	102,0

Mitteilung aus dem medizin-chemischen Institut der Universität Innsbruck

Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium und Benzaldehyd

Von

M. Henze

(Eingegangen am 20. Mai 1926)

Es ist bekannt, daß bei der Kondensation von Cyanessigsäure bzw. ihrer Ester oder Alkalisalze mit Aldehyden ungesättigte Säuren entstehen. Von den diesbezüglichen letzten Veröffentlichungen seien nur die Arbeiten von Clarke und Francis[1]) und von Lapworth[2]) erwähnt.

In der Absicht, größere Mengen α-Cyanzimtsäure herzustellen, was nach der einfachen Methode von Clarke und Francis leicht gelingt, machten wir, als wir statt der vorgeschriebenen Bromessigsäure, Chloressigsäure benutzen wollten, die Beobachtung, daß hier die Reaktion bei Einhaltung gewisser Bedingungen einen ganz anderen Verlauf nimmt. Da sich die Arbeit weiter ausdehnt, als wir erwarteten, teilen wir kurz unsere bisherigen Resultate mit

Nach mehrfacher Modifikation der Arbeitsweise und der Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien blieben wir bei folgender Arbeitsweise stehen, die uns bislang die günstigsten Ausbeuten lieferte: 45 g Chloressigsäure werden in 90 g Wasser gelöst und mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Hierzu gibt man 31,5 g Cyankalium in kleinen Stücken und schüttelt zunächst kurz auf der Maschine. Noch ehe sich alles gelöst hat, werden 27,5 g Benzaldehyd in mehreren Portionen zugegeben und weiter geschüttelt. Die anfängliche Emulsion

[1]) Ber. 44, 274 (1891).
[2]) Soc. 121, 1699.

wird klarer, nach und nach tritt Erwärmung ein, die sich unter Umständen so steigern kann, daß Kühlung notwendig wird, und die Masse verdickt sich unter Gelbfärbung.

Nach beendeter Reaktion trennt sich der Flascheninhalt in ein dickes, gelbes Öl und eine wäßrige Schicht. Ersteres trennt man im Scheidetrichter ab, löst es unter Zusatz von Wasser und filtriert, wenn nötig, von geringen harzigen Bestandteilen. Säuert man jetzt mit Salzsäure an, so fällt unter Entwicklung von Kohlensäure und wenig Blausäure ein gelblich weißer Niederschlag aus, der bei richtig geleiteter Reaktion gut abnutschbar ist. Auch aus der wäßrigen Schicht fällt noch ein geringer Teil der gleichen Substanz beim Ansäuern aus. Das so erhaltene Produkt ist keine einheitliche Verbindung. α-Cyanzimtsäure hat sich jedenfalls nicht gebildet. Dagegen besteht das genannte Produkt neben einigen in kleinerer Menge entstandenen Nebenprodukten (vgl. Teil III) in der Hauptsache aus zwei Substanzen, deren Trennung und Fassung uns anfangs große Schwierigkeiten machte. Wir schildern im folgenden den einfachsten Weg zu ihrer Isolierung, indem wir die zwei neuen Substanzen vorläufig als *A* und *B* bezeichnen und ihre Beschreibung im Teil I bzw. II geben.

I. Teil

Löst man das im Vakuum getrocknete Reaktionsprodukt in Methylalkohol, so krystallisiert bei längerem Stehen, besonders beim Impfen, Körper *A* zum Teil in schönen, glasglänzenden Prismen aus, die sich nicht scharf bei 146° zersetzen. Ein größerer Teil von *A* bleibt aber in der Mutterlauge zurück, den man über das Ammonsalz (vgl. Teil II) gewinnt. Zur weiteren Reinigung benutzt man Methylalkohol oder Essigester. Auch Eisessig und Aceton sind gute Krystallisationsmittel. Äther oder Benzol lösen nur sehr wenig. Diese Substanz *A* krystallisiert mit vielen der genannten Lösungsmittel zusammen, ohne daß letztere im Vakuum völlig weggehen. Beim Trocknen auf 100—110° treten bereits Veränderungen ein, und beides zusammen, führte bei der Analyse anfangs zu Irrtümern.

Es bedingt auch, daß der Körper dann schon bei etwa 145° zu sintern beginnt. 167° ist der Zersetzungspunkt. Zur

Analyse krystallisierten wir daher aus Wasser um, worin die Substanz sehr schwer löslich ist, jedoch krystallwasserfrei ausfällt. Wegen teilweiser Zersetzung kann dies nur in kleinen Mengen geschehen, und die auskrystallisierenden Nädelchen sind meist etwas gelblich gefärbt. Diese liefern aus Alkohol oder Essigester umkrystallisiert wieder die schönen, glasglänzenden großen Krystalle.

Die Analyse ergab:

0,1730 g gaben 0,4569 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.
0,1835 g „ 0,4864 g CO_2 „ 0,0832 g H_2O.
6,94 mg „ $V = 0{,}7889$, $p = 704$, $t = 20°$.
5,769 mg „ $V = 0{,}6664$, $p = 706$, $t = 20°$.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:	
C	72,5	72,03	72,29 %
H	5,14	5,24	5,07 „
N	12,69	12,27	12,46 „

Die Analyse der z. B. aus Essigester umkrystallisierten Verbindung zeigt, daß etwa 1 Mol. Essigester damit zusammen krystallisiert.

0,1716 g gaben 0,4484 g CO_2; H_2O verloren.
3,477 mg „ $V = 0{,}3165$, $p = 705$, $t = 20{,}5°$.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3 + C_4H_8O_2$:		Gefunden:
C	68,9	71,27 %
N	10,0	9,82 „

Die Analyse stimmt am besten zu der Formel $C_{20}H_{17}O_2N_3$, d. h. zu einem Produkt, entstanden aus 2 Mol. Cyanessigsäure, 2 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Blausäure, minus 1 Mol. CO_2.[1]) Es kommen natürlich alle möglichen Konstitutionsformeln in Betracht, wir sehen aber vorläufig von einer Diskussion ab.

Die Substanz hat Säureeigenschaften und löst sich sowohl in Alkalien wie in Soda. Das Ergebnis der Titration steht im Einklang mit der Theorie.

0,1937 g verbrauchten 5,44 ccm n/10-NaOH.
Berechnet für $C_{20}H_{17}O_3N_2$: 5,8 ccm n/10-NaOH.

[1]) Diese Substanz ist, wie wir vor kurzem aus einem von Prof. Lapworth erbetenen Separatabdruck (Soc. **121**, 1707) ersahen, einmal vom genannten Autor aus einem zufällig bei der Reaktion auftretenden teerigen Öl isoliert und nicht weiter untersucht worden. L. gibt eine Analyse an, die mit unserer Formel $C_{20}H_{17}O_2N_3$ übereinstimmt. Die Substanz zeigte auch den gleichen Schmp. 167°.

Mit verschiedenen Schwermetallsalzen entstehen zum Teil sehr schwer lösliche, gut krystallisierende Salze (leicht erhältlich durch Fällung einer Lösung des Ammonsalzes von *A* mit der betreffenden Metallsalzlösung). Schön krystallinisch und aus Wasser umkrystallisierbar sind z. B. das Co-, Ni-, Cu- und Ag-Salz. $HgCl_2$, Fe″- und Fe‴-Cyankalium fällen nicht. $HgSO_4$ und $FeCl_3$ geben starke Fällung, beide Salze werden durch Oxydation rotbraun.

Ein mit konzentrierter HCl befeuchteter Fichtenspan wird durch eine Lösung der Substanz *A* intensiv rot gefärbt (Pyrrolreaktion?). In wäßriger oder alkoholischer, mit Salzsäure angesäuerter Lösung geht *A*, besonders bei schwachem Erwärmen, mit allen möglichen Oxydationsmitteln in einen roten Farbstoff über, der von Amylalkohol aufgenommen wird. Natriumnitrit erzeugt in der angesäuerten Lösung eine gelbrote Fällung (Nitrosoverbindung?). Permanganat wird sofort entfärbt.

Sehr charakteristisch ist das

Ammonsalz,

das nach Auflösen der Säure in warmem NH_3 beim Erkalten in feinen Nädelchen auskrystallisiert. Dieses schwer lösliche Ammonsalz hat uns zur Isolierung der noch in den methylalkoholischen Mutterlaugen verbliebenen Reste der Substanz *A* gedient (vgl. oben). Wir erhielten aus der Mutterlauge noch 12 g NH_3-Salz. Es zersetzt sich bei 138° nach vorherigem Sintern.

Das exsiccatortrockene Salz lieferte bei der Analyse (Destillation mit MgO).

Gefunden: 5,04 % NH_3. Berechnet: 4,9 % NH_3.

Anilinsalz

Eine alkoholische Lösung der Säure *A*, in der Wärme mit Anilin versetzt, scheidet beim Erkalten ein Anilinsalz in feinen, in Alkohol schwer löslichen Nädelchen ab. Schmp. 173°.

Die Analyse gab auf die Formel $C_{20}H_{17}O_2N_3.C_6H_5.NH_2$ stimmende Zahlen.

0,1711 g gaben 0,4635 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.
2,926 mg „ $V = 0{,}3567$, $p = 713$, $t = 22°$.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3.C_6H_5.NH_2$:		Gefunden:
C	73,79	73,88 %
H	5,44	5,59 „
N	13,24	13,24 „

Beim Ansäuern der Anilinverbindung mit HCl wird die Säure regeneriert, erwärmt man sie mit Ammoniak, so krystallisiert beim Erkalten das typische Ammonsalz von *A* aus. Vgl. im Gegensatz dazu die die gleiche Analyse liefernde Anilinverbindung der Substanz *B* im II. Teil.

Löst man *A* in überschüssigem NH_3 und setzt 3 Mol. Hydroxylamin HCl zu, so krystallisiert beim Erkalten in weißen Nädelchen eine Verbindung vom Schmp. 152° aus, die noch nicht näher untersucht ist.

Verseifung von *A*

Die Anwesenheit von CN-Gruppen mußte sich durch Verseifung feststellen lassen. Wir sind aber gerade hier bisher zn wenig befriedigenden Resultaten gekommen. Kocht man *A* mit mäßig konzentrierter HCl oder besser mit etwa 25 prozent. H_2SO_4, so verwandelt es sich in ein gelbrotes Öl, das in der Kälte erstarrt. Es gelang das Reaktionsprodukt aus Eisessig undeutlich krystallin zu erhalten (immer tritt rote Farbstoffbildung ein) und zwar zeigt es einen unscharfen Zersetzungspunkt bei etwa 185°. Eine Reinigung über Salze gelang nicht. Ag- und Cu-Salze werden in der Wärme reduziert. Schließlich erhielten wir aus ganz reinem Äther und Chloroform glasglänzende Prismen. Der Schmelzpunkt hatte sich aber nicht geändert. Die damit gemachten Verbrennungen mußten verworfen werden, da es sich zeigte, daß die Substanz mit den Lösungsmitteln wieder außerordentlich feste Verbindungen eingeht. Im Exsiccator beobachtet man erst nach vielen Wochen ein Verwittern und wir mußten tagelang im Vakuum bei 50° trocknen, um Gewichtskonstanz zu erhalten. Die Verbrennung der so getrockneten Suhstanz ergab:

0,2213 g gaben 0,5877 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.
0,2134 g „ 0,5690 g CO_2 „ 0,0899 g H_2O.
5,880 mg „ $V = 0{,}512$, $p = 721$, $t = 16°$.
6,670 mg „ $V = 0{,}548$, $p = 722$, $t = 14°$.

Gefunden: C = 72,43 H = 4,57 N = 9,7 %
C = 72,7 H = 4,71 N = 9,28 „

Am besten würden diese analytischen Ergebnisse zu der Formel $C_{20}H_{15}O_3N_2$ passen; d. h. es ist bei der Verseifung ein Ersatz

einer Imidogruppe durch ein O-Atom erfolgt. Diese Formel würde verlangen für:

C = 72,50 H = 4,53 N = 8,5%

Der N-Gehalt differiert allerdings stark; wozu zu bemerken wäre, daß wir bei zwei früheren Analysen, zu denen die Substanz noch nicht bei 50° im Vakuum getrocknet wurde, für N die Zahlen 8,36 und 8,37 fanden. Bei der Titration der wie oben getrockneten Substanz verbrauchten:

		Bei Annahme einer Dibasizität würde sich berechnen
0,2476 g Substanz	12,10 ccm n/10-NaOH	14,6 ccm
0,2411 g „	12,95 ccm n/10-NaOH	14,5 ccm

Pyrogene Zersetzung von *A*

Beim Erhitzen von *A* auf etwa 160—170° erhält man eine tiefrote Schmelze und gleichzeitig findet ein Aufschäumen statt. Spurweise geht NH_3 weg. Wird diese Schmelze in Methylalkohol gelöst, so krystallisiert daraus ein Gemenge zweier farbloser Substanzen. Am besten erreicht man ihre Trennung durch wiederholtes Auskochen des Gemenges mit Äther. Hierbei geht fast nur ein beim Erkalten in feinstverfilzten Nädelchen krystallisierender Körper P_2 in Lösung, während der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert, in Form derber Krystalle, die Verbindung P_1 liefert.

Beide Substanzen geben die Fichtenspanreaktion und die Nitritreaktion, wie die Ausgangsverbindung. Beide sind unlöslich in Säuren und Alkalien. Sie sind vielleicht isomer, wenigstens haben sie gleiche Zusammensetzung. Die Analyse lieferte Zahlen, die auf die Formel von *A* — 1 Mol. CO_2 stimmen. P_1 hat den Schmp. 238°.

0,1567 g gaben 0,4570 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
3,334 mg „ $V = 0,4410$, $p = 704$, $t = 21°$.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:		Gefunden:
C	79,4	79,54%
H	5,9	5,65 „
N	14,5	14,23 „

Die Verbindung P_2 hat den Schmp. 176°. Bei ihrer Analyse erhielten wir:

0,1208 g gaben 0,3544 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
0,1215 g „ 0,3484 g CO_2 „ 0,0643 g H_2O.
4,770 mg „ $V = 0{,}6292$, $p = 702$, $t = 21°$.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:		Gefunden:		
C	79,4	80,0	78,2	%
H	5,9	5,96	5,92	„
N	14,6	14,15	—	„

Oxydation von *A*

Löst man *A* in überschüssiger Soda und tropft unter Rühren langsam Permanganat bis zur bleibenden Entfärbung zu, so werden pro Mol. etwa 8 Atome O verbraucht. Saugt man vom Manganschlamm ab und dampft das Filtrat ein, so scheiden sich Flocken aus, die sich tiefrot in Äther lösen. Man filtriert nach hinreichender Konzentration, macht mit Schwefelsäure sauer und äthert aus. Der Äther hinterläßt eine tiefrote Schmiere. Wir haben lange Zeit auf die Gewinnung analysenreiner Substanzen verwendet, konnten aber nur Benzoesäure isolieren, wenigstens konnten wir durch Auskochen der roten Schmiere mit Petroläther schließlich geringe Mengen einer bei 118—119° schmelzenden Säure isolieren, die sublimierte und sich auch sonst wie Benzoesäure verhielt. Bei anderen Oxydationsversuchen haben wir die Aufteilung über Kupferverbindungen versucht, sind aber auch hier noch nicht zu definitiven Resultaten gelangt, da die Bildung roter Farbstoffe die Reinigung erschwert.

Die große Labilität von *A* hat uns veranlaßt, zur Aufklärung ihrer Konstitution zunächst die Beobachtung zu verfolgen, daß sich *A* in Eisessig mit Zinkstaub reduzieren läßt, wobei weniger empfindliche Reduktionsprodukte entstehen.

Reduktion von *A*

5 g *A* werden in etwa 30 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze etwa 3,5 g Zinkstaub langsam eingetragen. Gegen Ende des Zinkzusatzes beginnt bereits in der Hitze das Reduktionsprodukt auszukrystallisieren und beim Erkalten erhält man einen Krystallbrei, der scharf abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure gewaschen wird. Aus Eisessig und dann aus Essigester, worin die neue Substanz R_1 schwerlöslich ist, wird umkrystallisiert. In Äther ist die Substanz praktisch unlöslich,

leichter löslich in Methylalkohol. Die in Alkali und Säuren unlösliche Verbindung schmilzt bei 168—169°. Sie zeigt eine äußerst intensive Fichtenspanreaktion.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2327 g gaben 0,6578 g CO_2 und 0,1234 g H_2O.
0,2230 g „ 0,6329 g CO_2 „ 0,1150 g H_2O.
3,785 mg „ $V = 0{,}6056$, $p = 711$, $t = 20°$.

Gefunden: C = 77,09 H = 5,93 N = 17,44 %
C = 77,04 H = 5,77

Mol.-Gew. nach Gefr.-M. in Phenol:

Subst. 0,0978 g $\Delta = 0{,}45$
Ang. Phenol 6,6444 Mol.-Gew. 243

Aus den Eisessigmutterlaugen, sowie aus den Essigestermutterlaugen von R_1 läßt sich eine zweite Substanz isolieren, die am besten durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol völlig von R_1 getrennt wird. Diese Substanz R_2 tritt an Menge bedeutend zurück gegen R_1. Sie bildet seidenglänzende Nädelchen und schmilzt bei 227°, Fichtenspanreaktion ist vorhanden. Die Analyse von R_2 ergab:

0,1743 g gaben 0,5138 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.
0,1864 g „ 0,5470 g CO_2 „ 0,0901 g H_2O.
0,2034 g „ 0,5974 g CO_2 „ 0,1011 g H_2O.
4,402 mg „ $V = 0{,}6270$, $p = 710$, $t = 20°$.
5,295 mg „ $V = 0{,}7742$, $p = 707$, $t = 21°$.

Gefunden: C = 80,39 H = 5,53 N = 15,75 %
C = 80,17 H = 5,66 N = 15,78 „
C = 80,10 H = 5,56

Beide Substanzen sind also sauerstoffrei. Wichtig ist, daß auch bei Reduktion von *B* (vgl. II. Teil) dieselben beiden Substanzen entstehen, nur bildet dort R_2 den Hauptanteil des Reduktionsproduktes. Weiteres siehe unten.

Verseifung der beiden Reduktionsprodukte: R_1 und R_2

Wir haben die beiden Verbindungen zunächst der Verseifung mit Alkali unterworfen. Die Resultate der Verseifung mit Säuren sind noch nicht abgeschlossen.

a) Verseifung von R_1

Es wurde mit etwa 20 prozent. KOH unter etwas Alkoholzusatz etwa 20 Stunden gekocht, wobei reichlich NH_3 ent-

weicht. Die vorher von Alkohol befreite Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern eine weißgelbe Substanz ab. Dieselbe wird im Vakuum völlig getrocknet und mit reinem Chloroform behandelt. Hierbei bleibt ein geringer Anteil ungelöst, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren läßt und den Schmelzpunkt 200—202° zeigt. Wir halten ihn für ein noch nicht ganz verseiftes Produkt. Aus der abgetrennten Chloroformlösung scheiden sich nach langem Stehen langsam Krusten ab, die zunächst nochmals aus Chloroform, dann aber aus reinem Äther umkrystallisiert werden, wobei man sie in Form von langen verfilzten Nädelchen erhält. Nachdem diese Säure derart gereinigt ist, läßt sie sich auch aus Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 158°. Sie ist N-frei.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1607 g gaben 0,4490 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.
0,1867 g „ 0,5194 g CO_2 „ 0,1010 g H_2O.

Gefunden: C = 76,20 H = 6,38 %
C = 75,88 H = 6,05 „

Von Permanganat wird die Säure, wenn auch langsam, oxydiert. Sie reduziert Silber und Fehlingsche Lösung, $FeCl_3$ gibt keine Färbung in Alkohol. Das Silbersalz ist unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol, das Kupfersalz fällt als unlöslicher blauer Niederschlag aus. Die Säure reagiert mit Hydroxylamin und zwar ist das Oxim unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und zersetzt sich bei 180° unter Rotfärbung. Auch die Légalsche Ketonreaktion ist positiv. Wir vermuten daher, es mit einer Ketonsäure zu tun zu haben und zwar scheint ihr die Formel $C_{17}H_{16}O_3$ zuzukommen, die verlangen würde:

Bei der Titration verbrauchten:			Soll
0,1243 g Substanz	4,32 ccm n/10-NaOH . . .		4,6
0,1707 g „	5,68 ccm n/10-NaOH . . .		6,3
	Berechnet:	Gefunden:	
C	76,12	76,20	75,88 %
H	6,0	6,38	6,05 „

Mol.-Gew. nach Rast:

0,215 mg Subst. Campher = 3,160, Δ = 8, gef. Mol.-Gew. = 323 } Ber.
0,073 mg „ „ = 1,746, Δ = 4, „ „ = 397 } 268

Die Chloroform-Mutterlaugen der vorstehenden Säure haben wir nach allen möglichen Methoden aufzuteilen versucht. Aus den Schmieren werden zunächst immer noch kleine Mengen der 158-Säure gewonnen, schließlich gelang es noch eine kleine Menge einer Säure von Schmp. 152 zu isolieren, die, wenn rein, aus verdünntem Methylalkohol in Prismen erhalten wird. Weiter deutet eine tiefviolette $FeCl_3$-Reaktion auf das Vorhandensein einer weiteren Verbindung, die wir bisher nicht rein erhielten.

b) Verseifung von R_2

R_2 wurde in derselben Weise, wie R_1 verseift. Die Aufarbeitung zeigte, daß sich in der Hauptsache ebenfalls die Säure vom Schmp. 158° bildet. Nebenbei tritt wieder eine Substanz auf, die sich durch eine tiefviolette $FeCl_3$-Reaktion kennzeichnet. Nebenbei isolierten wir in kleiner Menge eine kugelige Aggregate bildende Säure vom Schmp. 173° (unter Zersetzung).

II. Teil

Verarbeitung der Mutterlaugen von *A*

Wie bereits erwähnt, enthalten die methylalkoholischen Mutterlaugen von *A* noch beträchtliche Mengen *A*, die vermittelst des schwerlöslichen NH_3-Salzes gewonnen werden. Ob man dieses Ammonsalz zuerst abscheidet, oder erst den Körper *B*, ist gleichgültig. Die Isolierung des zweiten Hauptproduktes *B* ist uns schließlich auf folgende einfache Methode geglückt: Die alkoholischen Mutterlaugen werden mit Alkohol verdünnt, mit Anilin versetzt und kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr bald beginnt sich ein dicker Krystallbrei der Anilinverbindung *B* auszuscheiden. Die Menge nimmt beim Abkühlen nur wenig zu, da die Anilinverbindung sehr schwer in Alkohol löslich ist. Man saugt ab, wäscht nach, verdunstet den Alkohol zum großen Teil im Vakuum und fällt mit HCl angesäuertem Wasser aus, wobei das überschüssige Anilin entfernt wird. Der ausgefällte und gewaschene Niederschlag wird nun in verdünntem NH_3 unter mäßigem Erwärmen gelöst, worauf bei Stehen in der Kälte bald das noch vorhandene *A* als NH_3-Salz auskrystallisiert, woraus man *A* freimacht.

Die Mutterlaugen dieses Salzes werden mit HCl angesäuert. Es fällt ein weißgelber flockiger Niederschlag, der im Teil III weiter verarbeitet wurde.

Verbindung *B*

Es handelt sich nicht um ein einfaches Anilinsalz, da die Substanz aus Eisessig unverändert wieder auskrystallisiert. Sie löst sich leicht in Alkalien und fällt auch hier beim Ansäuern unverändert aus. In Alkohol und Essigester sehr schwer löslich, krystallisiert diese Substanz *B* daraus in weißen Nädelchen und schmilzt bei 169° unter Aufschäumen. In Wasser ist sie kaum löslich in der Hitze und erleidet dabei teilweise Zersetzung und Gelbfärbung. Sie gibt eine rote Fichtenspanreaktion. Trotzdem die Verbindung durch ihre Reaktionen sich scharf von dem Anilinsalz des Körpers *A* unterscheidet, liefert sie doch bei der Verbrennung die gleichen Analysenzahlen.

0,2200 g gaben 0,5957 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.
0,1841 g „ 0,4963 g CO_2 „ 0,0916 g H_2O.
5,118 mg „ $V = 0{,}6193$, $p = 709$, $t = 22°$.
5,907 mg „ $V = 0{,}7154$, $p = 709$, $t = 23°$.
2,788 mg „ $V = 0{,}3626$, $p = 707$, $t = 22°$.
3,623 mg „ $V = 0{,}4704$, $p = 709$, $t = 23°$.

Gef.:	C = 73,85	H = 4,94	N = 13,03 %	
	C = 73,67	H = 5,56	N = 13,07 „	
			N = 14,00 „	mit $KClO_3$
			N = 13,97 „	Zusatz verbrannt

Trägt man *B* langsam in konzentrierte HCl ein, so verwandelt es sich in eine Schmiere. Auf Wasserzusatz fällt ein feinflockiger gelber Körper aus. Abgespaltenes Anilin läßt sich im Filtrat nachweisen. Wir sind auf diese Weise bisher nicht mit Sicherheit zu definierten Produkten gelangt, da auch hier wieder Rotfärbung und Zersetzung eintreten. Bessere Resultate gab die Spaltung der Anilinverbindung mit verdünnter (5—10 %) Schwefelsäure, unter etwas Alkoholzusatz. Beim Kochen damit verwandelt sich die Substanz zunächst in ein rotgelbes Öl, das aber nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Wir saugten ab (im Filtrat ist abgespaltenes Anilin nachweisbar) und nahmen in Äther auf. Diese gefärbte Ätherlösung wurde mit Wasser und Bicarbonat durchgeschüttelt und

der stark rotgelbgefärbte Äther abgehoben. Die von Äther befreite Sodalösung scheidet beim Ansäuern eine weißgelbe, feste Substanz ab, die im Vakuum getrocknet wurde. Von allen Krystallisationsmitteln eignet sich am besten reines Chloroform und Äther, aus dem sich nach langem Stehen weiße, glasglänzende Prismen ausscheiden. In alkoholischer Lösung gibt die Substanz mit Eisenchlorid Rotfärbung. Diese Säure ist zweifellos mit der Säure, welche bei analoger Verseifung von *A* ensteht, identisch, was auch die Elementaranalyse ergab. In beiden Verbindungen *A* und *B* muß also derselbe Kern vermutet werden. Dafür spricht auch die Reduktion von *B*, die wir zunächst untersucht haben.

Reduktion der Anilinverbindung *B*

Die Reduktion wird genau wie die Reduktion von *A* durchgeführt. In der angegebenen Menge Eisessig löst sich die Verbindung infolge ihrer Schwerlöslichkeit selbst in der Hitze nicht völlig, was jedoch sofort erfolgt, wenn man beginnt Zinkstaub zuzusetzen. Auch hier scheidet sich gegen Ende der Reduktion bereits das Reduktionsprodukt aus. Man reinigt zunächst durch Umkrystallisieren aus Essigester und Methylalkohol und erhält fast ausschließlich die Substanz R_2, Schmelzpunkt 227°, während sich jedoch aus den Mutterlaugen allerdings nur sehr geringe Mengen des Körpers R_1, Schmp. 176°, isolieren lassen. Aus den essigsauren Filtraten, aus denen zuerst R_1 abgetrennt wurde, läßt sich nach Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff Anilin isolieren.

III. Teil

Es sei noch kurz die Aufarbeitung der neben den beiden Hauptsubstanzen *A* und *B* entstehenden Nebenprodukte erwähnt. Die Mutterlaugen, aus denen *B* als Anilinverbindung abgetrennt und dann die Reste von *A* als Ammonsalz gewonnen wurden, d. h., also die wäßrig ammoniakalische Flüssigkeit gibt beim Ansäuern ein harziges Produkt, das sich aus Eisessig krystallinisch erhalten läßt. Durch fortgesetzte Reinigung aus Essigester gelingt es, dasselbe zu trennen und zwar in eine

schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 193° (derbe Krystalle), die keine Fichtenspanreaktion gibt. Die Analyse ergab:

0,1581 g gaben 0,4837 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
4,400 mg „ $V = 0{,}4782$, $p = 711$, $t = 23°$.
3,866 mg „ $V = 0{,}4224$, $p = 711$, $t = 22°$.

Gefunden: C = 83,44 H = 6,05 N = 11,72 u. 11,83 %

Aus den Mutterlaugen gewinnt man als zweites Nebenprodukt eine aus Essigester oder Methylalkohol in perlmutterglänzenden Blättchen ausfallende Verbindung vom Schmp. 198° mit positiver Fichtenspanreaktion. Bei der Analyse lieferten:

0,1667 g gaben 0,4871 g CO_2 und 0,0827 g H_2O.

Gefunden: C = 79,69 H = 5,55 %

Meinem Assistenten Dr. Airoldi bin ich für die Ausführung der Analysen und seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester

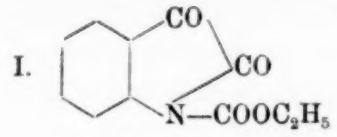
Von

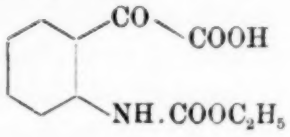
Gustav Heller und **Hellmuth Lauth**

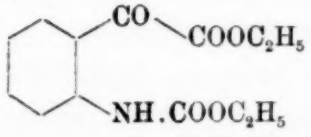
(Eingegangen am 18. Mai 1926)

Die Umsetzung von Isatinnatrium und Chlorkohlensäureester ist früher von G. Heller[1]) mit Fritz Baumgarten untersucht worden; aus den vor kurzem[2]) mitgeteilten Gründen war es nötig, diese Arbeit einer Nachprüfung zu unterziehen. Auch A. Hantzsch[3]) hat die gleiche Reaktion erneut bearbeitet; seine Resultate sind aber zum Teil unrichtig, so daß der Reaktionsverlauf vollständig dargestellt werden muß.

Baumgarten hatte mehrfach zuviel Wasserstoff und Stickstoff bei seinen Analysen gefunden, was zu der Ansicht verleitet hatte, daß der aus Isatinnatrium und Chlorkohlensäureester erhaltene N-Isatinkohlensäureäthylester I beim Kochen







mit Alkohol oder Wasser vier Wasserstoffatome aufnähme, während Hantzsch fand, daß in beiden Fällen nur zwei H hinzuträten, wobei Formylisatinsäure und ihr Ester gebildet

[1]) Ber. **51**, 424 (1918).
[2]) Dies. Journ. [2] **112**, 331 Anm. (1926).
[3]) Ber. **57**, 199 (1924).

würden. Es wird eine komplizierte Erklärung gegeben, wobei Ringöffnung und Bildung von Isocyanderivaten als Zwischenprodukt angenommen werden. Die Nachweisbarkeit von Aldehyd bei der Umsetzung wird von Hantzsch bestätigt.

Wir fanden nun, daß bei den gut gereinigten Substanzen, welche zum Teil höhere Schmelzpunkte zeigten, als früher angegeben wurde, kein Wasserstoff, sondern Wasser aufgenommen worden war und zwar durch Erhitzen des Esters mit Wasser oder Stehenlassen mit 50 prozent. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, wobei N-Carbäthoxyisatinsäure II gebildet wurde; bei der Einwirkung von Alkohol erfolgte ebenfalls Ringöffnung und Entstehung von N-Carbäthoxyisatinsäureester III. Die Säure geht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in das Phenylhydrazinsalz des Carbäthoxyisatinsäurehydrazons über und durch Erhitzen auf 185° wird N-Carbäthoxyisatin zurückgebildet, während Hantzsch die Substanz als das noch unbekannte Formylisatin ansieht. Die Bildung von Aldehyden ist demnach nur durch nicht näher ermittelte, in geringem Maße stattfindende Nebenreaktionen zu erklären.

Bei der Oxydation mit saurer Bichromatlösung geht die N-Carbäthoxyisatinsäure in Carbäthoxyanthranilsäure IV über, die mit der bereits bekannten Substanz[1]) identisch befunden wurde. Beim Erhitzen des Anthranilsäurederivats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Acetanthranilsäure gebildet. Eine Entstehung von Chinolinderivaten findet also nicht statt und ebenso wurde bei der Reduktion der Carbäthoxyanthranilsäure keine Chinaldinsäure, sondern nur Anthranilsäure beobachtet. Die Bildung der Acetanthranilsäure ist auch von Hantzsch beobachtet worden und sie wäre ja auch mit der Deutung der Ausgangssubstanz als Formylanthranilsäure gut zu vereinbaren gewesen, wenn nicht letztere Substanz in der Literatur[2]) schon beschrieben wäre. Da es sich aber hier um eine ältere Angabe von Meyer und Bellmann handelt und letztere ihrer Formylanthranilsäure die Formel

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}NH.COH\\COOH\end{matrix}\right)_2 + H_2O$$

[1]) Ber. 22, 1674 (1889). [2]) Dies. Journ. [2] 33, 23 (1886).

erteilen, was wohl nicht anders aufzufassen ist, als daß die Substanz mit $^1/_2$ Mol H_2O krystallisiert, kommt Hantzsch zu der Ansicht, daß die beschriebene Verbindung ein dimolekulares Produkt sei, führt aber keine Beweise dafür an. Um die Formel der von ihm als Formylanthranilsäure angesehenen Carbäthoxyanthranilsäure zu beweisen, werden die drei Stickstoffbestimmungen dieser ihrer Bruttozusammensetzung nach von Baumgarten richtig erkannten und analysierten Substanz für unrichtig erklärt und durch einen auf den N-Gehalt der vermeintlichen Formylanthranilsäure stimmenden Analysenwert ersetzt. In Wirklichkeit differieren die Formeln der beiden Substanzen im Stickstoffgehalt um 1,79%. Der Nachweis der durch Kochen mit Alkali nach Hantzsch' Beobachtungen „glatt" abgespaltenen Ameisensäure wird nach dem Ansäuern und Abdestillieren durch die Silberreaktion als erbracht angesehen; die für den vermeintlichen Formylisatinsäureester von Hantzsch angeführten Analysenzahlen, die zwar für diese Formel stimmen, aber von den für den wirklich vorliegenden Carbäthoxyisatinsäureester verlangten beträchtlich abweichen, vermögen wir uns nicht zu erklären. Der Isatinoxalsäureester dürfte in analoger Weise beim Erhitzen mit Alkohol in den Oxäthylisatinsäureester übergehen, wofür die mitgeteilte Analyse stimmt.

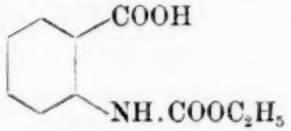
Da die Wasserstoffaddition in diesen Fällen nicht stattfindet, wohl aber in anderen, wo von einer Disproportionierung nicht die Rede sein kann, so behalten die an die erste Abhandlung angeknüpften theoretischen Erwägungen zum Teil ihre Richtigkeit, worauf später einzugehen sein wird, sie sind nur bezüglich des Einflusses der Carbäthoxygruppe zu streichen.

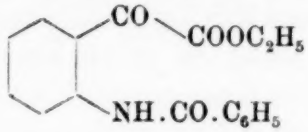
Die später[1]) beschriebenen Derivate des 5-Chlor- und 5-Bromisatins sind dem obigen entsprechend als Halogen-N-carbäthoxyisatinsäureester anzusehen.

Eine der oben beschriebenen Aufspaltung des N-Carbäthoxyisatins durch Alkohol zu N-Carbäthoxyisatinsäureester analoge Reaktion wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinnatrium beobachtet. Wie früher[2]) mitgeteilt, entsteht bei der Wechselwirkung der beiden Stoffe in Benzol N-Benzoylisatin. Als nun die Reaktion in Äther bei Gegenwart von etwas

[1]) Ber. **54**, 1107, 1111, 1112 (1921). [2]) Ber. **40**, 1295 (1907).

Alkohol wiederholt wurde, zeigte sich, daß ein Alkoholadditionsprodukt sich bildete, welches sich durch seine leichte Überführbarkeit in N-Benzoylisatinsäure als der Ester dieser Substanz (V) erwies und daraus auch durch Veresterung mit Alkohol

IV. 

V. 

und Schwefelsäure erhalten werden konnte. Auch durch mehrstündiges Kochen von N-Benzoylisatin mit Alkohol wird die Substanz gebildet. Daß die Aufspaltung hier schon bei Zimmertemperatur erfolgt, ist jedenfalls auf die Wirkung der Reaktionsschwingung[1]) zurückzuführen. Durch Einwirkung von Ammoniak geht der Ester leicht in das Amid über.

Beschreibung der Versuche

N-Isatinkohlensäureäthylester (I)

Darstellung und Eigenschaften entsprechen der früher gegebenen Beschreibung.

N-Carbäthoxyisatinsäure (II)

(Von Heller früher als α-Oxy-α-carboxy-β-oxydihydroindol, von Hantzsch als Formylisatinsäure bezeichnet.)

Sie wurde, wie früher mitgeteilt, durch Erhitzen des Esters mit Wasser oder Stehenlassen mit 50 prozent. Schwefelsäure, ferner aber auch durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung und sofortiges Ansäuern erhalten, während sich nach längerem Stehen Isatin ausscheidet. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Wasser krystallisierten Substanz wurde bei 149—150° (frühere Angabe 144°) gefunden. Die wäßrige Lösung gibt mit Bleiacetat ein gut krystallisierendes Salz.

0,1790 g gaben 0,3656 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.
0,1652 g „ 8,81 ccm N bei 19,5° und 740 mm.
0,1136 g „ 6,0 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$:		Gefunden:	
C	55,7	55,72	— %
H	4,64	4,63	— „
N	5,91	6,06	6,05 „

[1]) Ann. Chem. **332**, 286 (1904).

Durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen für sich im Ölbade auf 185°, Lösen des Reaktionsproduktes in Aceton unter Zusatz von Tierkohle und Zugabe von Ligroin erhält man wieder N-Isatinkohlensäureester. Wird die Temperatur über 185° gesteigert, so erhält man neben Verkohlungsprodukten eine rote Verbindung.

N-Carbäthoxyisatinsäureäthylester (III)

(Früher als α-Oxy-α-carbäthoxy-β-oxydihydroindol, von Hantzsch als Formylisatinsäureester bezeichnet.)

0,3 g N-Carbäthoxyisatinsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit Zugabe von 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde rückfließend erhitzt. Der durch Wasser abgeschiedene Ester wurde mit verdünnter Soda gut verrieben. Aus Gasolin schieden sich Rosetten schwach gelber, breiter Nadeln vom Schmp. 66° ab, die mit der früher beschriebenen Substanz identisch waren.

0,2008 g gaben 9,62 ccm N bei 25° und 766 mm.
0,1253 g „ 6,01 ccm N bei 19,5° und 755 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N$:		Gefunden:	
N	5,29	5,53	5,56 %

Phenylhydrazinsalz des N-Carbäthoxyisatinsäurephenylhydrazons

Die früher als Phenylhydrazid bezeichnete Verbindung wurde jetzt nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol mit dem 6° höheren Schmp. 161° erhalten. Sie löst sich etwas langsam in verdünnter Natronlauge und reduziert dann Fehlingsche Lösung in der Kälte.

0,2134 g gaben 0,4939 g CO_2 und 0,1125 g H_2O.
0,0892 g „ 0,2070 g CO_2 „ 0,0463 g H_2O.
4,005 mg „ 0,559 ccm N bei 16° und 750 mm.
3,705 mg „ 0,515 ccm N bei 17° „ 750 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{25}O_4N_5$:		Gefunden:	
C	63,45	63,1	63,31 %
H	5,75	5,9	5,81 „
N	16,1	16,27	16,15 „

N-Carbäthoxyanthranilsäure (IV)

(Früher als 2-Oxy-2-carboxy-4-oxytetrahydrochinolin, von Hantzsch als Formylanthranilsäure bezeichnet.)

Die nach der Beschreibung dargestellte Substanz zeigt die früher angegebenen Eigenschaften und Analysenwerte, erwies sich ferner als identisch mit der zum Vergleich aus Anthranilsäure dargestellten Substanz. Erstere Verbindung wurde nochmals analysiert.

0,1877 g gaben 0,3945 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
0,1668 g „ 9,75 ccm N bei 19,5° und 752,5 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$:		Gefunden:
C	57,46	57,34 %
H	5,26	5,07 „
N	6,70	6,75 „

N-Carbomethoxyisatinsäuremethylester

Die Darstellung und Isolierung erfolgte, wie in der früheren Abhandlung angegeben.

0,1804 g gaben 9,43 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$:		Gefunden:
N	5,91	6,03 %

N-Carbomethoxyisatinsäure

Die Verbindung entsteht durch Erhitzen des N-Isatinkohlensäuremethylesters mit Wasser; man erhält aus demselben Lösungsmittel fast farblose, balkenförmige Krystalle vom Schmp. 147° oder aus verdünnteren Lösungen gelbliche vierseitige Tafeln. Ist leichter löslich als die Carbäthoxyisatinsäure.

0,2050 g gaben 11,67 ccm N bei 25° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_5N$:		Gefunden:
N	6,28	6,41 %

Die Substanz wird auch aus dem N-Isatinkohlensäuremethylester durch Lösen in verdünntem Alkali und sofortiges Ansäuern erhalten und geht durch Verestern, entsprechend der vorhin beschriebenen Darstellung, in N-Carbomethoxyisatinsäuremethylester über.

Aus dem durch halbstündiges Erhitzen der Säure im Ölbade auf 185—190° erhaltenen Produkt konnte aus Aceton und Ligroin N-Isatinkohlensäuremethylester gewonnen werden, der auch gleich der entsprechenden Äthylverbindung durch 3 Minuten langes Kochen der N-Carbomethoxyisatinsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten wird.

N-Carbomethoxyanthranilsäure

Die Säure wird durch Oxydation ganz analog der Äthoxyverbindung erhalten; aus verdünntem Alkohol scheiden sich graustichig weiße Nadeln vom Schmp. 179—180° ab. Mit der bekannten Verbindung[1]) erwies sie sich als identisch (Mischschmelzpunkt).

N-Benzoylisatinsäureester (V) (Rudolph Fuchs).

6,6 g Isatinnatrium wurde mit 20 g absolutem Äther, 5,3 g Benzoylchlorid und 1,5 g absolutem Alkohol mehrere Tage in einer Stöpselflasche vor Licht geschützt stehen gelassen, bis die Farbe sich nicht weiter aufhellte. Nach Eindampfen des Äthers wurden die Rückstände mit Ligroin in der Wärme ausgezogen; es schieden sich feine lange, schwach gelbe Nadeln ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 80—81° schmolzen.

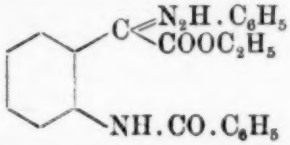
0,213 g gaben 0,5344 g CO_2 und 0,0998 g H_2O.
0,2646 g „ 11,15 ccm N bei 23° und 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
C	68,87	68,44 %
H	5,09	5,24 „
N	4,7	4,78 „

Nebenbei entstehen Isatin und N-Benzoylisatin. Die Verbindung ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, sonst in der Wärme leicht löslich.

Der gleiche Ester entstand, als 2 g Benzoylisatinsäure mit 12 g absoluten Alkohols und 1,5 g konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt wurden. Nach dem Erkalten wurde Wasser bis zur Trübung zugegeben; die in Menge von 1,5 g ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Natriumacetatlösung durchgerührt und aus Alkohol krystallisiert. Durch Schmelzpunkt und Eigenschaften erwies sich die Substanz als identisch mit der vorhergehenden. Auch N-Benzoylisatin geht bei 5 stündigem Kochen mit Alkohol fast vollständig in den Ester über.

N-Benzoylisatinsäureesterphenylhydrazon (Lauth)



Als 0,5 g Ester in der dreifachen Menge absoluten Alkohols mit Phenylhydrazin versetzt wurden, ging die Substanz in

[1]) Ber. 22, 1674 (1889); 32, 2170 (1899).

Lösung und bei mehrstündigem Stehen schieden sich 0,5 g Nadeln ab. Die Verbindung ist in heißem Alkohol, Benzol und Essigester leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich. Zur Reinigung wurde in heißem Benzol gelöst und mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt, wodurch das Hydrazon in farblosen Krystallen vom Schmp. 95° erhalten wurde.

0,1474 g gaben 13,66 ccm N bei 24° und 760 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N_3$:		Gefunden:
N	10,82	10,65 %

Durch Erhitzen der Substanz mit verdünntem Alkali entsteht Isatin-β-phenylhydrazon.

N-Benzoylisatinsäureesteroxim

Der Ester wurde in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat versetzt und $^1/_2$ Stunde auf 50—60° erwärmt. Das Filtrat von Chlornatrium scheidet auf Zusatz von Wasser farblose Nadeln ab, welche leicht löslich sind. Man krystallisiert aus 20 prozent. Alkohol, Schmp. 103—104°.

0,0502 g gaben 3,9 ccm N bei 25° und 751 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
N	8,97	8,79 %

N-Benzoylisatinsäureamid (Fuchs)

Man läßt den fein zerriebenen Ester mit der siebenfachen Menge konzentrierten Ammoniaks 3 Tage stehen und verrührt zuweilen. Die abfiltrierte Substanz wird mehrmals aus Toluol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 215—216° unter Blasenentwicklung. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol. Durch längeres Stehenlassen oder Erwärmen mit Salzsäure wird N-Benzoylisatinsäure gebildet.

0,2073 g gaben 0,5084 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.
0,0796 g „ 7,2 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
C	67,14	66,91 %
H	4,51	4,71 „
N	10,45	10,47 „